

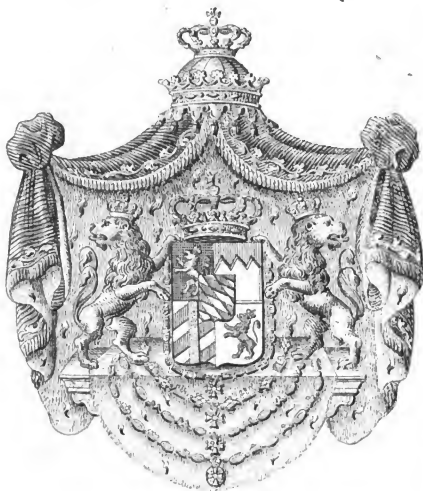
Phys. sp.

291

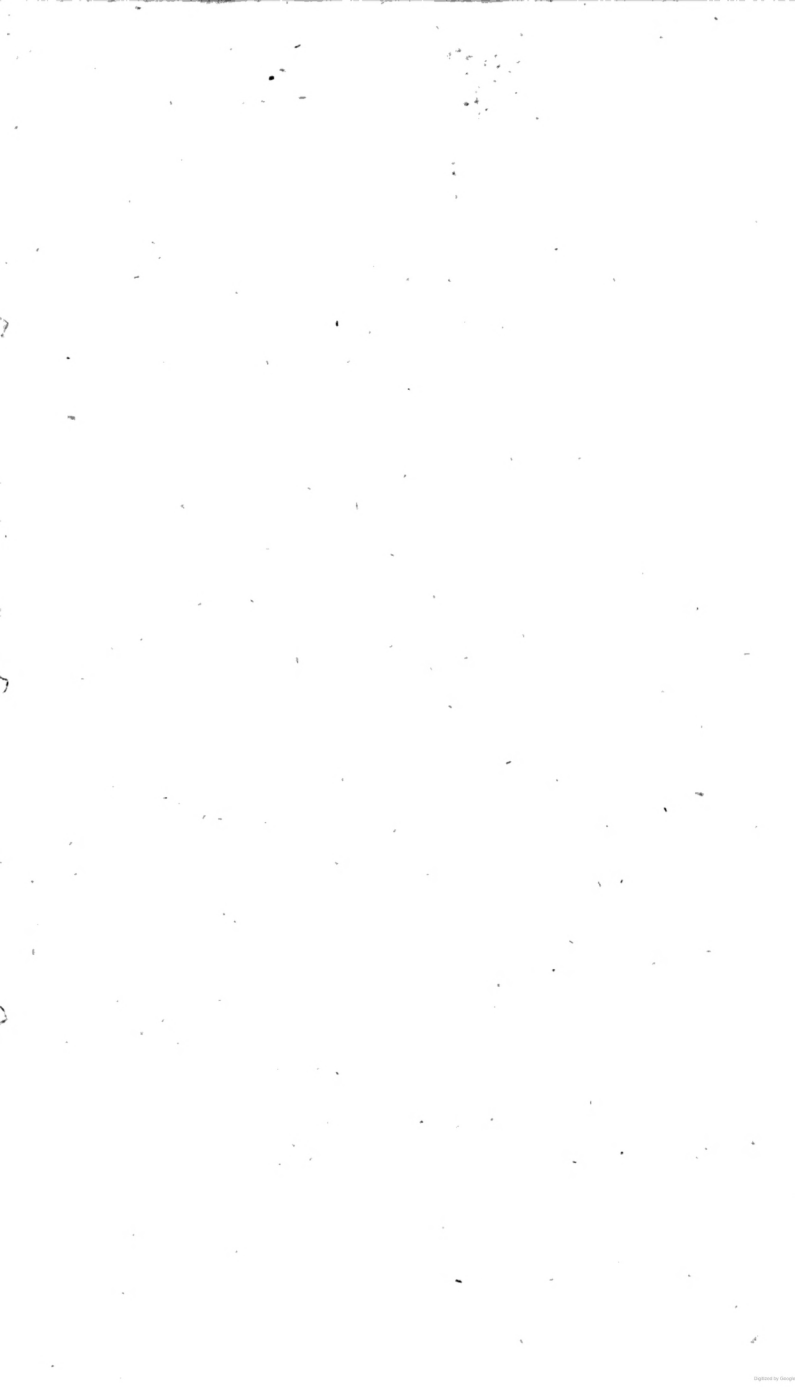
m

Phys. Sp.
29^m

Henrici



BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.





Ueber die

Elektricität

der

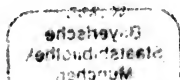
galvanischen Kette.

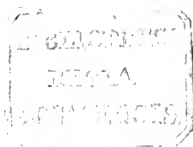
Von

F. C. Henrici.

Mit einer Figurentafel.

G ö t t i n g e n ,
bei Vandenhoeck und Ruprecht.
1840.





**Bayerische
Staatsbibliothek
München**

V o r w o r t.

Die vorliegende Abhandlung war ursprünglich für die trefflichen Annalen der Physik und Chemie des Herrn Poggendorff bestimmt. Da sie aber während der Bearbeitung zu einem Umfange angewachsen ist, der sie für die Aufnahme in eine Zeitschrift ungeeignet macht, so habe ich mich entschliessen müssen, sie als selbständige Schrift erscheinen zu lassen. Ohne über den Inhalt derselben mich hier weiter zu äussern, will ich nur noch die Bitte aussprechen, dass man, entschuldigend, es meiner Unkenntniss, nicht einer tadelnswerthen Absicht zuschreiben möge, wenn ich vielleicht irgendwo eine Thatsache oder eine Erläuterung, die bereits früher von einem Andern veröffentlicht worden, als von

IV

mir herrührend angeführt haben sollte. Ich bin in der That sehr weit davon entfernt, auf solche Weise irgend Jemanden zu nahe treten zu wollen; mein Ziel war und ist kein anderes, als eine zunehmend hellere Erkenntniss der Wahrheit, so weit sie mir irgend zugänglich sein möchte.

Harste bei Göttingen im Anfange des Jahres 1840.

Der Verfasser.

I n h a l t.

I. Ueber den Ursprung der galvanischen Ströme	Seite 1
II. Ueber die Mitwirkung der verschiedenen Berührungsstellen in der galvanischen Kette zur Erzeugung des resultirenden Stroms derselben	— 35
III. Ueber die elektrische Polarisirung der Metalle . . .	— 69
IV. Theoretische Erörterungen	— 103
V. Resultate und Anwendungen	— 209
Nachtrag zu Seite 21	— 228

Abkürzungen.

G. A. bedeutet Gilbert's Annalen der Physik.

P. A. — Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.

Gehl. — das neue Gehler'sche physikalische Wörterbuch.

I.

Ueber den

Ursprung der galvanischen Ströme.

I.

Ueber den

Ursprung der galvanischen Ströme.

Ohm's Theorie der galvanischen Kette, welche die Gesetze der elektrischen Erscheinungen dieses wunder-vollen vielgestaltigen physikalischen Apparats mit der naturgetreuesten Wahrheit entwickelt, geht von dem Grundsatz aus, dass die in derselben zum Vorschein kommende Elektricität an den Berührungsstellen der heterogenen elektrischen Leiter, aus denen die Kette gebildet worden, hervorgerufen werde. Für diese Theorie ist es im Allgemeinen gleichgültig, was die eigentliche Ursache dieser Elektricitäts-erregung sein möge, und in welchem Verhältniss die verschiedenen in der Kette vorhandenen Berührungsstellen zur resultirenden Wirkung derselben beitragen mögen.

Ueber die Ursache der Elektricitäts-erregung in der galvanischen Kette sind nun unter den Physikern bekanntlich seit langer Zeit zwei von einander sehr abweichende Hypothesen herrschend, deren vielseitigste Erörterung der Wissenschaft bis in die neueste Zeit die reichsten Früchte eingetragen hat. Die eine derselben,

die sogenannte Contacttheorie, schreibt nach Volta's Vorgänge in den aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehenden Ketten dem *einfachen Contact* der beiden heterogenen Metalle, die andere, die sogenannte chemische Theorie, der überwiegenden *chemischen Action* des flüssigen Leiters auf das eine der beiden Metalle die Erregung der in diesen Ketten, in ihrem geschlossenen Zustande, circulirenden Elektricität zu. Die erstere spricht der blossen chemischen Action, die letztere dem blossen Contact das Vermögen, Elektricität zu erregen, völlig ab. Bei den aus zwei heterogenen Flüssigkeiten und einem Metalle bestehenden Ketten (unter denen Becquerel's Zusammensetzung derselben aus einem Alkali, einer Säure und Platin bisher am meisten besprochen worden) lässt die chemische Theorie den elektrischen Strom aus der chemischen Action zwischen den beiden heterogenen Flüssigkeiten entspringen; die Contacttheorie hat sich bisher über diese Gattung galvanischer Ketten noch nicht vollständig ausgesprochen, scheint aber doch dem Contact der beiden heterogenen Flüssigkeiten eine Hauptrolle darin zuzuschreiben. Beide Hypothesen scheinen übrigens darin mit einander übereinzustimmen, dass sie nur *eine* von den Berührungsstellen der heterogenen Bestandtheile der Kette als den in ihr circulirenden elektrischen Strom wesentlich erzeugend, die übrigen dagegen mehr nur als die Fortleitung desselben vermittelnd betrachten.

Was meinen Standpunkt in Beziehung auf diesen Gegenstand betrifft, so habe ich längere Zeit hindurch die Hypothese von dem chemischen Ursprunge des elektrischen Stromes der galvanischen Kette für die wahrscheinlichere gehalten, so lange nämlich, als ich mich begnügte, nur den elektromagnetischen Multiplikator bei meinen über diesen Gegenstand in grosser Zahl und Mannigfaltigkeit angestellten Versuchen zu benutzen. Sobald ich indessen anfang, auch das condensirende Elektroskop dabei sorgfältig zu befragen, kamen mir leise

Zweifel an der Richtigkeit jener Hypothese, und diese Zweifel nahmen mit der Vervollkommnung der bei meinen elektroskopischen Versuchen angewendeten Methoden zu, bis es mir endlich gelang, mit Hülfe des galvanischen Multiplikators den factischen Beweis zu liefern, dass der elektrische Strom in der Becquerel'schen Kette nur von einfachen Contactwirkungen hergeleitet werden könne.

Ich werde mir nun erlauben, im Folgenden einen ausführlichen Bericht über die von mir ausgeführten verschiedenartigen elektrischen Versuche mitzutheilen, hoffend, dadurch Andere zur Weiterführung derselben zu veranlassen, und zur Erweiterung unserer Kenntnisse in diesem wissenschaftlichen Gebiete Einiges beizutragen.

Der besseren Uebersicht wegen werde ich zuerst meine elektroskopischen Versuche erörtern, obgleich sie der Zeit ihrer Anstellung nach zu den späteren gehören. Mit den Ergebnissen derselben sollen sodann bekannte und neu gewonnene galvanische Thatsachen verglichen werden, wodurch am leichtesten die grosse Uebereinstimmung beider erkannt werden wird.

Das von mir benutzte condensirende Elektroskop ist seiner ganzen Beschaffenheit nach ein Bohnenberger'sches; seine äussere Form weicht freilich von der bisher gewöhnlichen in einigen Stücken ab. Die Abbildung Fig. 1 wird eine deutliche Vorstellung von seinem Bau gewähren. *A* ist ein 17,5 Centimeter hohes und 5 Centimeter weites Cylinderglas, in welchem eine die trockne Säule enthaltende Glasröhre *C* sich am Boden, und zwar aufrecht stehend und durch zwei runde Korkscheiben in fester Lage gehalten, befindet. Am oberen Rande der Glasröhre treten die messingenen Polplatten *a* und *a'* der trocknen Säule, durch Zuleitungsdrähte mit ihren äussersten Scheibchen verbunden, einander gegenüberstehend hervor. Zwischen derselben schwebt das untere Ende des 7 Centimeter langen und 2½ Millimeter breiten sehr dünnen Goldblättchens, dessen oberes

Ende an einem durch die runde Glasscheibe *B* central hindurch gehenden Kupferstift *b* haftet. Die Schraube *c* ist zur Aufnahme der unteren Condensatorplatte bestimmt. Mit der grössten Sorgfalt habe ich die trockne Säule aus 300 und einigen 10 Millimeter im Durchmesser haltenden Scheibchen vom feinsten mit Braunsteinpulver belegten Fliesspapier und eben so vielen gleich grossen Scheibchen ächten Silberblatts zusammengesetzt *). Alle hier mitzutheilenden Thatsachen sind mit Anwendung zweier kupferner Condensatorplatten von 7,5 Centimeter Durchmesser ermittelt worden. Beim Gebrauch dieses Condensators habe ich sehr bald die Nothwendigkeit erkannt, das unmittelbare Erfassen der gläsernen Handhabe der oberen Platte mit den Fingern zu vermeiden, weil dadurch fast immer am Glase positive Elektricität hervorgerufen wurde, die sich der Platte mittheilte. Durch eine Belegung des zu berührenden Theils dieser Handhabe mit feinem Fliesspapier habe ich jedoch diese Fehlerquelle vollkommen beseitigt. Ich habe es bei meinen Versuchen für unerlässlich gehalten, keine Metallberührung unmittelbar mit den Fingern vorzunehmen, und daher andere Mittel aufgesucht, die abzuleitende Elektricität fortzuschaffen. Es haben mir dazu gedient kleine Mark- und Korkeylinder, kleine aus aufgerolltem feinem Fliesspapier oder feinem Leinen verfertigte Stäbchen, Stücke von feinem weissen Leder

*) Das Braunsteinpulver wurde vermittelst Gummiwasser auf das Papier aufgetragen, und dieses, nachdem es trocken geworden, mit einem heissen Plätteisen geglättet. Nachdem die Säule sich bei einigen vorläufigen Prüfungen ungemein wirksam gezeigt hatte, dann aber, zu rascherem Trocknen des bei derselben gebrauchten Siegellackfirnisses, einer starken Ofenwärme ausgesetzt worden war, fand sich ihre Wirksamkeit völlig erloschen. Dieselbe kehrte aber, ohne Zweifel in Folge des Wiedereindringens der verlorenen Feuchtigkeit, allmähig zu ihrer vollen Stärke zurück.

und mehrfach zusammengelegtes Mousselin. Um es dabei an der erforderlichen Symmetrie nicht fehlen zu lassen, habe ich gleichzeitig immer nur Ableiter von demselben Stoff in Anwendung gebracht. Den Einwurf, dass bei meinen Versuchen die Feuchtigkeit der Hände im Spiele gewesen sei, habe ich daher wohl nicht zu befürchten.

Eine ganz besondere Aufmerksamkeit habe ich stets auf die jedesmalige vollständige Entladung der Condensatorplatten verwendet, welche, wie ich gefunden habe, die sorgfältigste Beachtung verdient. Endlich will ich noch erwähnen, dass die zu untersuchenden Metalle sowohl an den Flächen, mit denen sie sich berührten; als auch an denen, aus welchen die frei werdende Elektrizität fortgeführt wurde, vor jedem Versuche frisch bearbeitet, mithin daselbst frei von allem Fremdartigen waren. Die Empfindlichkeit meines Elektroskops wird man gewiss befriedigend finden, wenn ich anführe, dass meine Versuche hinsichtlich der Spannungsreihe der untersuchten Metalle keinen Zweifel bei mir zurückgelassen haben.

Volta's Fundamentalversuch habe ich auf folgende Weise mit dem unzweideutigsten Erfolge ausgeführt. Ein schmaler Zinkstreifen wurde gabelförmig umgebogen, und der Rücken dieser Gabel mit einer kleinen Handhabe von Siegellack versehen. Als dieselbe dann mittelst dieser Handhabe behutsam so auf den zusammengesetzten Condensator geschoben wurde, dass beide Platten desselben von dem Zink berührt wurden, war die Wirkung, begreiflich, null. Es wurde hierauf an die eine Condensatorplatte ein Stückchen feines Fliesspapier oder Mousselin gelegt, und die Zinkgabel so darüber hin geschoben, dass nur *eine* Berührung zwischen Kupfer und Zink statt fand, während das Papier etc. die Ueberführung der im Zink frei werdenden Elektrizität an die andere Condensatorplatte vermittelte. Nach einem kurzen Augenblicke fand sich die vom Zink be-

rührte Condensatorplatte kräftig negativ elektrisch geladen. Dieser Erfolg ist bei unzähligen Wiederholungen des Versuchs nie ausgeblieben. Nicht weniger unzweideutig zeigte sich die Contactwirkung zwischen Zink und Kupfer, als ein Zinkstreifen an seinem einen Ende mit dem einen Ende eines Kupferstreifens verbunden, eines der beiden freien Enden dieses Systems mit Mousselin umlegt und dann mit der Hand gefasst, mit dem andern Ende aber ein auf der oberen Condensatorplatte liegendes Stückchen Mousselin berührt wurde, während zugleich an der unteren Condensatorplatte eine ableitende Berührung statt fand. In allen Fällen nahm der Condensator von dem Zinkstreifen eine kräftige positiv elektrische, von dem Kupferstreifen eine gleich starke negativ elektrische Ladung an.

Um die Spannungsreihe der mir zu Gebote stehenden Metalle zu ermitteln, wurde auf die obere Condensatorplatte ein Stück Mousselin, auf diese leitende Unterlage das eine der beiden Metalle, und auf dieses ein ähnlich geformtes Stück des andern mit demselben zu combinirenden Metalls gelegt; dieses letztere und die untere Condensatorplatte wurden endlich mit gleichartigen Ableitern berührt. Diese Versuchsmethode hat mir die folgende Spannungsreihe geliefert:

— Platin, Gold, Quecksilber *), Silber, Kupfer, Messing, Eisen, Wismuth, Antimon **), Zinn, Blei, Zink +.

Genau dieselbe Reihe habe ich erhalten, indem ich je zwei heterogene Metallstücke mit je zwei gleichartigen Ableitern verband, und, diese mit den Händen fassend, mit jenen die beiden Condensatorplatten berührte, wobei

*) Das Quecksilber befand sich in einem kurzen Glasröhrenstück, dessen auf der oberen Condensatorplatte ruhender Boden aus feinem Fliesspapier bestand.

**) Für Eisen, Wismuth und Antimon fand Seebeck dieselben Stellen. P. A. 6, 140.

der erfolgende Ausschlag des Goldblättchens von der überwiegenden Wirkung des einen Metalls auf die von demselben berührte (kupferne) Condensatorplatte herrühren musste.

Zweifel über die Genauigkeit dieser Reihenfolge sind mir nicht geblieben. Die grösste Schwierigkeit habe ich übrigens bei der Bestimmung des gegenseitigen Verhaltens von Blei und Zinn gefunden. Durch die Herstellung möglichst glänzender Oberflächen und durch die Anwendung chemisch reinen Bleies und Zinns, welche letztere mir durch die zuvorkommende Güte des Herrn Prof. F. Wöhler möglich gemacht worden ist, bin ich jedoch zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Blei bei der Berührung mit Zinn positive Elektricität annimmt.

Es ist, soviel ich weiss, noch Niemanden gelungen, die durch den Contact selbst der am weitesten von einander abstehenden Metalle erregte Elektricität ohne Condensator wahrnehmbar zu machen. Ich kann dem noch hinzufügen, dass sie nicht Spannung genug besitzt, auch nur die kleinste Luftschicht zu durchbrechen, und eben so wenig, sich in der Luft zu zerstreuen. Ein auf isolirende Weise (vermittelt eines Glasstücks) mit einem Kupferstreifen *K*, Fig. 2, gabelförmig so verbundener Zinkstreifen *Z*, dass dessen eines in eine Spitze auslaufendes Ende dem gleich geformten Ende jenes bis auf ein Minimum genähert war, vermochte nur dann den Condensator bei entsprechender Berührung desselben zu laden, wenn die einander gegenüber stehenden Spitzen *a* und *b* leitend verbunden wurden, wozu jedoch das Befassen derselben mit einem Stückchen Mousselin hinreichend war. Eben so wenig wurde eine Ladung des Condensators bewirkt, als ein mit mehreren Spitzen und ganz rauher Oberfläche versehenes Zinkstück auf dessen obere Platte gelegt wurde, ohne ableitend berührt zu werden.

Bei einer so geringen Spannung der Contactelektricität kann die Erfahrung, dass selbst die Barometerleere zwischen den Polen einer Volta'schen Säule keine Lei-

tung zu bewirken vermag, um so weniger befremden, da die Säule selbst durch ihr Leitvermögen die Entwicklung einer beträchtlichen Spannung an ihren Polen unmöglich macht *).

- *) Es ist bereits von Andrews (P. A. 43, 323) erörtert worden, dass in demjenigen Versuche Faraday's, aus welchem dieser scharfsinnige Experimentator die Entladung der Säulenpole durch erhitzte Luft folgerte, diese Entladung der dabei mit den Poldrähnen in Berührung gekommenen Flamme zugeschrieben werden muss. Eigene Versuche, bei denen die Poldrähne innerhalb einer nicht von ihnen berührten Glasröhre einander bis auf ein Minimum genährt waren, während die Glasröhre durch eine Spiritusflamme glühend gemacht wurde, liessen mich, bei Anwendung einer einfachen Kette, keine Spur von Leitung durch die erhitzte Luftschicht erkennen. Neuerlich hat Masson Versuche über das elektrische Leitvermögen der Barometerleere bekannt gemacht (P. A. 46, 487). Seine aus denselben abgeleitete Folgerung aber, dass die Spannung an den Polen einer vielplattigen Säule nicht aus derselben Ursache, welche den dynamischen Effect der Säule erzeugt, zu entspringen scheine, erscheint mir als durchaus unstatthaft, da alle unsere Erfahrungen über diesen Gegenstand unzweifelhaft zu beweisen scheinen, dass das Wesen eines elektrischen Stromes in der Ausgleichung elektrischer Differenzen bestehe. Unter den höchst werthvollen Ergebnissen der Versuche H. Davy's über das elektrische Verhalten der Barometerleere (G. A. 72, 357) findet sich indessen eine (auch mit den früheren Beobachtungen von Walsh und von Erman (Gehl. L. 181)) zusammenhängende Thatsache, welche bisher noch keine genügende Erklärung gefunden hat, ich meine die dauernde Abstossung zweier in der Barometerleere befindlicher Leiter, denen von aussen Elektrizität mitgetheilt worden (a. a. O. 366). So viel ich sehe, kann diese Erscheinung einzig und allein aus der neuerlich durch Harris und Riess so schön erweiterten Lehre von der elektrischen Schlagweite (P. A. 41, 99) erklärt werden, da die Beschreibung der erwähnten Versuche vermuthen lässt, dass die Barometerleere, in welcher die Abstossungserscheinung statt gefunden hat, eine beträcht-

Nachdem ich mich durch die Erfolge der mit Metallen angestellten Versuche von der Existenz und der Bedeutung der Contactelektricität aufs Bündigste überzeugt hatte, sann ich auf Mittel, auch die Elektricität, welche bei der Berührung von Metallen mit Flüssigkeiten entwickelt wird, zu einer überzeugenden Anschauung zu bringen, in der Hoffnung, dadurch am sichersten zu Aufschlüssen über den Ursprung des in den neuerlich so viel besprochenen, aus zwei heterogenen Flüssigkeiten und einem Metalle bestehenden Ketten auftretenden elektrischen Stromes zu gelangen. Nach mehreren ver-

liche Ausdehnung, und die Elektricität der einander abstossenden kleinen Leiter eine sehr geringe Spannung gehabt habe. Damit fällt denn auch Gilbert's Folgerung (a. a. O.), dass, nach dieser Erscheinung und dem leuchtenden Durchgange der Elektricität durch die Barometerleere zu urtheilen, diese als ein elektrischer Nichtleiter angesehen werden müsse, von selbst weg. Dem letzten Argument widerspricht nämlich die Thatsache, dass intensive elektrische Entladungen sogar in gutleitenden Flüssigkeiten eine Lichtentwicklung bewirken, und ausserdem liefern Davy's Versuche den unbestreitbaren Beweis, dass das elektrische Leitungsvermögen der Barometerleere mit der *Abnahme* ihrer Temperatur, d. h. mit der *Verminderung* der in ihr enthaltenen materiellen Theile (Quecksilberdampf etc.) gleichmässig *zunimmt*. Jedes auf der Erde darstellbare Vacuum wird daher als ein unvollkommener Elektricitätsleiter angesehen werden müssen, und nur einem absoluten Vacuo eine vollkommene Elektricitätsleitung zugeschrieben werden können. Die von Davy in der angezogenen Abhandlung gebrauchte Ausdrucksweise scheint übrigens anzudeuten, dass derselbe (irrthümlich) die Grösse des elektrischen Leitungsvermögens der Barometerleere nach der Intensität des darin zum Vorschein kommenden elektrischen Lichts beurtheilt habe; eine Lichtentwicklung findet aber bei einer vollkommenen Leitung nicht statt, giebt vielmehr, wo sie vorkommt, eine Unvollkommenheit in der elektrischen Leitung zu erkennen. Berücksichtigt man dieses, so verschwinden alle Dunkelheiten aus jener hochwichtigen Arbeit.

geblieben Versuchen bin ich bei zwei Methoden stehen geblieben, welche mir befriedigende Resultate geliefert haben. Am meisten angewandt habe ich die folgende. Auf die obere Condensatorplatte wurde ein Stück Mousselin von angemessener Grösse und auf dieses ein es nicht völlig bedeckendes, möglichst sauber mit Bimssteinpulver abgeriebenes Stück von dem zu untersuchenden Metalle gelegt. Auf dieses letztere wurde sodann ein Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit gebracht, und dieser Tropfen mit einem Strohhalm, die untere Condensatorplatte aber mit einem beliebigen Ableiter berührt. Mit gleichem Erfolge habe ich auch die zu prüfende Flüssigkeit in einen kleinen Platintiegel geschüttet, diesen auf das auf der oberen Condensatorplatte liegende Mousselinstück gestellt, und die Ableitungen auf die angegebene Weise vollzogen. Von den Metallen habe ich vor allen das Platin diesen Versuchen unterworfen, theils weil es, als unangreifbar von den meisten Flüssigkeiten, die reinsten Resultate versprach, theils weil es für die aus einem Metalle und zwei Flüssigkeiten zusammengesetzten Ketten das wichtigste Metall ist. Ich lasse daher auch die mit demselben erhaltenen Resultate hier zunächst folgen.

Das Platin wurde durch Berührung mit

Aetzkalilösung	negativ elektrisch	stark
Aetzammoniaklösung	„ „	ziemlich stark
Jodkaliumlösung	„ „	„ „
Zinnchlorürlösung	„ „	„ „ (etwas weniger)
Kalkwasser	„ „	sehr schwach
Kohlensaurer Natronlösung	„ „	„ „
Oxalsaurer Kalilösung	„ „	„ „
Essigsaurer Natronlösung	„ „	„ „
Salpetersaurer Kalklösung	„ „	kaum merklich
Barytwasser	0 elektrisch	0
Cyaneisenkaliumlösung	„ „	„ „
Schwefelsaurer Kalilösung	„ „	„ „
Chlornatriumlösung	„ „	„ „

Chlorbariumlösung	0 elektrisch	0
Kohlensaurer Ammoniaklösung	„	„
Salpeterlösung	„	„
Phosphorsaurer Natronlösung	„	„
Wasser	positiv elektrisch	kaum merklich
Chlorammoniumlösung . . .	„	„
Eisenchlorürlösung . . .	„	„
Zinnchloridlösung	„	„
Schwefelsaurer Natronlösung	„	„
— — Kalklösung	„	„
Salpetersaurer — — .	„	„
— — Barytlösung	„	„
Essigsaurer — — .	„	„
Manganchlorürlösung . .	„	sehr schwach
Alaunlösung	„	„
Kupferchloridlösung . .	„	schwach
Essigsaurer Bleilösung . .	„	„
Essigsäure	„	(etwas stärker)
Weinsäurelösung	„	„
Oxalsäurelösung	„	„
Salzsäure	„	mittelstark
Chromsaurer Kalilösung .	„	stark
Schwefelsaurer Zinklösung	„	„
— — Eisenlösung	} „	„
(Oxydul u. Oxyd)		
— — Kupferlösung	„	„
Jodwasserstoffsäure . . .	„	„
Salpetersaurer Bleilösung	„	„
— — Kupferlösung	„	„
— — Silberlösung	„	„
— — Quecksilberlösung	„	sehr stark
Eisenchloridlösung! . . .	„	„
Platinchloridlösung . . .	„	„
Schwefelsäure	„	„
Salpetersäure	„	„

Ich bin weit entfernt, die hier zusammengestellten Resultate für vollkommen genau zu halten, ohne gleichwohl darüber einen Vorwurf von denen zu befürchten,

welche die Schwierigkeit solcher elektroskopischer Versuche aus eigener Erfahrung kennen. In der That leiden auch alle Elektroskope, deren Anzeigen in Bewegungen eines Goldblättchens bestehen, an mehrfachen Unvollkommenheiten, unter denen der Einfluss des Feuchtigkeitszustandes der Luft auf die Grösse jener Bewegungen, und die Unmöglichkeit, sehr kleine Unterschiede dadurch mit Sicherheit zu erkennen, nicht die geringsten sein möchten. Nichts ist daher für die Elektrizitätslehre mehr zu wünschen, als ein Instrument, durch dessen Hülfe die kleinsten Grade der elektrischen Spannung mit gleicher Sicherheit und Genauigkeit erkannt und beurtheilt werden können, wie durch den galvanischen Multiplikator die schwächsten galvanischen Ströme.

Indessen schliessen die so eben angegebenen Resultate, ungeachtet der kleinen Unvollkommenheiten, mit denen sie behaftet sein mögen, sich den Ergebnissen der zahlreichen galvanischen Versuche, die ich früher auf dem Standpunkte der chemischen Theorie angestellt habe, auf's Befriedigendste an, was ich jetzt näher zu erörtern mir erlauben werde. Diese Versuche beziehen sich, so weit sie hier für jetzt in Frage kommen, auf die aus zwei heterogenen Flüssigkeiten und Platin zusammengesetzten galvanischen Ketten. Sie sind zum Theil mit einem bereits früher (P. A. 47, 432) beschriebenen Apparate ausgeführt worden, welcher sich dazu in vielen Fällen als genügend erwiesen hat, und dessen Einrichtung die folgende ist. Zwischen zwei auf einem Brettchen senkrecht befestigten (etwa 12 Centimeter hohen) Säulen *A* und *A'*, Fig. 3, lässt sich das Querholz *B* ohne Reibung in Nuthen auf und nieder bewegen, so dass es, nicht gehalten, von selbst niederfällt. Dasselbe ist mit einer zur Aufnahme von Quecksilber dienenden kleinen Verfertigung *a*, in welche der Platindraht *b* hineinreicht, und mit einer Durchbohrung *c* versehen, die zur Aufnahme des, einen zweiten Platindraht enthaltenden, Glasröhrchens *d* bestimmt ist. Beide Platindrähte

sind $\frac{1}{10}$ Millimeter dick und 45 Millimeter lang, und können in ein auf dem Brettchen unter sie gestelltes Cylindergläschen *e* beliebig tief eingesenkt werden. Dieses Gläschen wird etwa zur Hälfte mit der einen von den dem Versuche zu unterwerfenden Flüssigkeiten gefüllt. Je nachdem nun mit zwei oder mit drei heterogenen Flüssigkeiten experimentirt werden soll, wird der eine der beiden Platindrähte, oder es werden beide mit einem baumwollenen Faden umwickelt, und die Baumwolle mit der andern Flüssigkeit, oder den beiden andern Flüssigkeiten benässt. Darauf wird das Querholz *B* in das Gestell eingesetzt, die Drahtenden des Multiplicators mit dem Quecksilber in *a* und *e* in Berührung gebracht, und zuletzt die Einsenkung der Platindrähte in das Cylindergläschen (vermittelt Ausziehens eines das Querholz vorläufig stützenden Stiftes *n*) bewerkstelligt.

Ausser diesem Apparat (der sich besonders zur vorläufigen Orientirung eignet, da er in kurzer Zeit eine grosse Zahl von Versuchen anzustellen erlaubt) habe ich sehr häufig und namentlich in allen solchen Fällen, die eine sorgfältigere Untersuchung zu fordern schienen, auch andere den verschiedenen Zwecken entsprechende Vorrichtungen in Anwendung gebracht, deren Beschreibung gelegentlich vorkommen wird. Ein unerlässliches Erforderniss bei allen Versuchen von der in Rede stehenden Gattung ist die vollkommenste Reinheit der dabei zu gebrauchenden Platindrähte (oder Streifen), welche oft nur durch ein Abreiben mit benässtem Bimssteinpulver zu erreichen ist.

Zunächst darf ich nun wohl darauf aufmerksam machen, dass sich aus den Daten der mitgetheilten Spannungstafel, wenn sie früher bekannt gewesen wären, die elektrische Strömung in den Becquerel'schen hydroelektrischen Ketten, sowohl (was hier das Wesentlichste ist) ihrer Richtung, als auch einigermaßen ihrer Stärke nach, würde haben vorhersagen lassen. Ich selbst habe Lösungen von ätzendem Kali und ätzendem Ammoniak,

Kalkwasser und Barytwasser mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Essigsäure combinirt, und in allen Fällen, wenn diese heterogenen Flüssigkeiten durch Platindrähte (oder Streifen) mit dem Multiplicator verbunden wurden, mehr und minder kräftige elektrische Ströme wahrgenommen, deren Richtung ohne Ausnahme von dem Alkali oder der Erde zur Säure ging *). Mit Kalilösung erhielt ich durchaus die kräftigsten, mit Kalk- und Barytwasser die schwächsten Ströme; diese erfolgten aber bei *allen* erwähnten Zusammensetzungen, selbst solchen, welche copiose Niederschläge veranlassen, wie Barytwasser und Schwefelsäure. Die mitgetheilte Spannungstafel giebt nun zu diesem Allen die befriedigendste Erläuterung; die wahrgenommenen elektrischen Ströme stehen vollkommen im Einklang mit dem elektromotorischen Verhalten des Platins zu den in Rede stehenden Flüssigkeiten, wie es sich in jener Tafel aufgezeichnet findet. Nach der chemischen Theorie würde man dagegen einige Schwierigkeit finden, sich die Möglichkeit eines elektrischen Stromes in den mit Niederschlägen begleiteten Combinationen vorzustellen, da hingegen solche Niederschläge den blossen Durchgang elektrischer Ströme nicht verhindern können.

Ferner habe ich mehr und minder kräftige elektrische Ströme bei der Combination sehr verschiedener Salzlösungen sowohl mit den in ihnen enthaltenen Basen und Säuren, als auch mit andern Basen und Säuren beobachtet, und zwar sehr oft in Fällen, wo an eine thätige

*) Meine Versuche sind mit mehr und weniger diluirten Säuren angestellt worden. Die von andern Beobachtern bei Aetzkalilösung und *concentrirter* Salpetersäure bemerkte umgekehrte Stromesrichtung ist eine auffallende Anomalie. Es fragt sich indess, ob sie auch unmittelbar beim Einsenken des Platins in die Säure statt findet, oder ob ihr nicht vielmehr die normale vorangeht.

chemische Anziehung sicherlich nicht gedacht werden kann. Ich will hier einige in diese Kategorie gehörende Combinationen anführen, und der Einfachheit wegen durch die Wortstellung zugleich die Stromesrichtung andeuten, welche letztere stets als von der zuerst genannten zu der letztgenannten Flüssigkeit gehend zu verstehen ist. Nach dieser Regel, welche ich im Folgenden beständig (etwaige Abweichungen davon ausdrücklich bemerkend) befolgen werde, giebt also die Bezeichnung »Aetzkalilösung und Schwefelsäure« zu erkennen, dass der fragliche elektrische Strom von der Kalilösung unmittelbar zur Schwefelsäure übergeht. Combinationen von der bezeichneten Art sind nun folgende Lösungen und Flüssigkeiten: salpetersaures Kali und Salpetersäure, Aetzkali und salpetersaures Kali, oxalsaures Kali und Oxalsäure, Aetzkali und oxalsaures Kali, essigsaurer Baryt und Essigsäure, schwefelsaurer Kalk und Schwefelsäure, Kalkwasser und schwefelsaurer Kalk, salpetersaurer Kalk und Salpetersäure, Aetzammoniak und schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak und Schwefelsäure, Aetzammoniak und Chlorammonium; ferner kohlsaures Natron (Jodkalium, Cyaneisenkalium) und Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, unter Ausscheidung von kohlsaurem Gas, Jod etc.); ferner Aetzammoniak und salpetersaures Kali, Salzsäure und schwefelsaures Eisen (Oxyd und Oxydul), einige Säuren (Salzsäure, Weinsäure, Essigsäure) und salpetersaures Silber, Aetzkali und Chlornatrium, Chlornatrium und Salpetersäure, Aetzkali und schwefelsaures Natron; ferner ätzende Alkalien, Kalkwasser und Barytwasser einerseits und andererseits verschiedene Metallsalze (salpetersaures Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber; schwefelsaures Zink, Eisen, Kupfer; Platinchlorid, Eisenchlorid etc.); ferner salpetersaures Kali und Weinsäure, salpetersaurer Kalk und Jodwasserstoffsäure, schwefelsaures Eisen und Salpetersäure etc.

Alle hier bezeichneten Wirkungen entsprechen vollkommen den Daten der mitgetheilten Spannungstafel, wogegen man vergebens nach einem Princip suchen würde, mit dessen Hülfe man dieselben im Sinne der chemischen Theorie zu erklären vermöchte. Es erscheint mir unmöglich, ein Princip solcher Art aufzustellen, welches zur gemeinschaftlichen Erklärung derjenigen elektrischen Ströme, besonders hinsichtlich ihres wesentlichsten Moments, ihrer Richtung nämlich, angewendet werden könnte, welche bei den folgenden (beziehungsweise neben einander gestellten) Combinationen von Flüssigkeiten beobachtet werden:

Aetzkali und Chlornatrium . . . **Aetzammoniak und salpetersaures Kali;**

Salzsäure und $\left\{ \begin{array}{l} \text{Eisenchlorid} \\ \text{Platinchlorid} \end{array} \right\} \cdot \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{Zinnchlorür} \\ \text{Chlornatrium} \\ \text{Eisenchlorür} \end{array} \right\}$ und Salzsäure;

Salpetersaures Blei und schwefelsaures Eisenoxyd	..	Schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Kupfer;
Eisenchlorür und schwefelsaures Eisenoxyd	..	Schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid;
Wasser und	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Salpetersäure} \\ \text{Schwefelsäure} \\ \text{Salpetersaures Silber} \\ \text{Platinchlorid} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aetzkali} \\ \text{Aetzammoniak} \\ \text{Jodkalium} \\ \text{Zinnchlorür} \end{array} \right\}$ und Wasser.

So wenig, wie für die Richtungen der in den hier neben einander gestellten Combinationen erfolgenden elektrischen Ströme ein gemeinsames Erklärungsprincip im Sinne der chemischen Theorie wird gefunden werden können, eben so wenig scheint bei den nachfolgenden Combinationen, nämlich

salpetersaurer Kalk und salpetersaures Quecksilber;

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aetzkali} \\ \text{Aetzammoniak} \\ \text{Kalkwasser} \end{array} \right\}$ und Barytwasser;

Essigsäures Blei und salpetersaures Blei;

Salpetersaurer Kalk und salpetersaures Kupfer;

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Salpetersaures} \\ \text{Oxalsaures} \\ \text{Jodkalium} \\ \text{Cynaneisenkalium} \end{array} \right\}$ Kali } und chromsaures Kali;

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlornatrium} \\ \text{Chlorbarium} \end{array} \right\}$ und $\left\{ \begin{array}{l} \text{Eisenchlorid} \\ \text{Platinchlorid} \end{array} \right\}$;

Schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid;

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zinnchlorür} \\ \text{Eisenchlorür} \end{array} \right\}$ und $\left\{ \begin{array}{l} \text{Eisenchlorid} \\ \text{Platinchlorid} \end{array} \right\}$;

Salzsäure und Jodwasserstoffsäure;

irgend eine chemische Action überhaupt angenommen werden zu können*), und doch liefern mehrere von die-

*) Ich habe mehrere dieser Lösungen vermischt, und dem Sonnenlicht ausgesetzt, und dann gefunden, dass bei der dadurch bewirkten raschen Verdunstung die Bestandtheile unverändert auskrystallisirten.

sen Combinationen sehr kräftige elektrische Ströme, was jedoch nach dem Contactverhalten dieser Flüssigkeiten zum Platin als etwas Nothwendiges erscheint; wie denn auch grade diese Combinationen erst nach Anleitung der mitgetheilten Spannungstafel von mir versucht worden sind.

Diejenigen elektrischen Ströme, welche bei der Combination solcher Salzlösungen zum Vorschein kommen, die sich gegenseitig mit oder ohne Niederschlag zersetzen, sind nach der chemischen Theorie völlig un erklärlich, indem hier zwei gleich starke aber entgegengesetzt gerichtete Ströme entstehen sollten, deren Resultante null sein müsste. Ein dabei erfolgender Niederschlag könnte dieses Resultat nicht ändern, da, wie ich eben bemerkt habe, auch bei einfachen mit Niederschlägen begleiteten Verbindungen (wie Barytwasser und Schwefelsäure) elektrische Ströme beobachtet werden. Unter den aufgezeichneten Combinationen von Salzlösungen, welche elektrische Ströme hervorrufen, befinden sich sogar einige, (namentlich sind es die beiden letzteren), bei deren Vermischung ein vollständiger Austausch der Bestandtheile ohne Niederschlag, also eine völlige Gleichheit der chemischen Action nach entgegengesetzter Richtung statt findet.

Nicht weniger unbegreiflich nach der chemischen Theorie sind die elektrischen Ströme, welche ich 1. bei der Combination von Jodkalium, kohlensaurem Natron etc. mit verschiedenen Säuren, wobei das Jod die Kohlensäure etc. durch die stärkeren Säuren ausgeschieden wurden, und 2. bei der Combination von ätzendem Alkalien mit Metallsalzen, wobei die Metalloxyde durch jene stärkeren Basen ausgeschieden wurden, beobachtet habe. Durch eine solche Ausscheidung müsste offenbar eben so viel Elektrizität der einen Art, als durch die neue Verbindung Elektrizität der andern Art entwickelt werden, wenn überhaupt die chemische Action eine Elektrizitätsquelle wäre.

Ich bin im Laufe meiner Untersuchungen mit einigen in Beziehung auf den vorliegenden Gegenstand besonders bezeichnenden Thatfachen bekannt geworden, die mir eine speciellere Mittheilung zu verdienen scheinen. Es sind die folgenden.

In den einen Schenkel einer U-förmigen Glasröhre wurde ein Pfropfen von Hollundermark *) bis an die Biegung hinabgeschoben, darauf in den einen Schenkel Eisenchloridlösung, in den andern Eisenchlorürlösung geschüttet, und sodann in jede Flüssigkeit ein mit einem Korkpfropfen (zum Verschliessen der Oeffnungen der Glasröhre) versehener Platindraht eingesenkt. Sobald beide Platindrähte mit dem Multiplikator verbunden worden, wurde die Nadel desselben mit grosser Heftigkeit (durch einen vom Chlorür zum Chlorid gehenden Strom) abgelenkt, und blieb stehen auf 90°.

Als nach 69 Tagen die Kette wieder mit dem

Multiplikator geschlossen wurde, betrug die constante Ablenkung

					.. 59°
nach 83 Tagen	abermals	geschlossen,	erfolgten		.. 41°
» 100	»	»	»	»	.. 20°
» 118	»	»	»	»	.. 9°

Nach Verlauf dieser Zeit fand sich die Eisenchloridlösung völlig unverändert, die Eisenchlorürlösung aber hatte bloss diejenige Veränderung erlitten, welche darin immer durch eine Einwirkung der Luft allmählig hervorgerufen wird und darin besteht, dass das Chlorür unter Ausscheidung eines basischen Eisenchlorids in Chlorid sich verwandelt. Eine chemische Action zwischen den beiden Lösungen hatte demnach nicht statt gefunden.

Ein Apparat, den ich häufiger angewendet habe, be-

*) Solche Markpfropfen eignen sich zu diesen Versuchen sehr gut, da sie schnell einzurichten sind, und dem Durchgange der Flüssigkeiten, wenn diese nur gleiches Niveau haben, einigen Widerstand entgegensetzen, ohne die elektrische Leitung zu hemmen. Sie müssen indess gut anschliessen.

steht aus einem kurzen Cylinderglase *A*, Fig. 4, auf welches ein Pfropfen *B* gesetzt wird, der einen Platindraht *a*, eine unten durch einen Markpfropfen geschlossene und mit einem Platindraht *b* versehene Glasröhre *c* und endlich einen kleinen Glastrichter *e* enthält. Als in den Glaseylinder Kochsalzlösung, in die Glasröhre schwefelsaure Eisenoxydlösung geschüttet, und die Verbindung der beiden Platindrähte mit dem Multiplicator hergestellt worden war, zeigte sich eine ziemlich beträchtliche Ablenkung der Magnetonadel durch einen von der Kochsalzlösung zur Eisenlösung gehenden Strom. Dieser Erfolg war bleibend und zeigte sich auch nach mehreren Tagen immer wieder, sobald die Kette geschlossen wurde. Als nun aber, bei geschlossenem Zustande der Kette, der Kochsalzlösung einige Tropfen von der in der Glasröhre befindlichen Eisenlösung zugesetzt wurden, was in jener die Bildung von Eisenchlorid veranlasste, welches gelöst über der Kochsalzlösung schwebend blieb, trat sofort eine Umkehrung der Stromesrichtung mit kräftiger Ablenkung der Magnetonadel ein. Die positiv erregende Wirkung des Eisenchlorids auf den Platindraht *a* überwog die ebenfalls positiv erregende Wirkung der schwefelsauren Eisenlösung auf den Platindraht *b*. Als in einem andern Versuche der in dem Glase befindlichen Eisenlösung einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt wurden, ohne mit der nun in der Glasröhre befindlichen Kochsalzlösung eine Veränderung vorzunehmen, wurde die vorhandene Ablenkung der Multiplicatornadel *in derselben Richtung* vergrößert, eine Folge derselben Ursache, welche in dem vorigen Versuche die Umkehrung des Stromes bewirkt hatte. Statt des Chlornatriums kann auch Chlorammonium zu diesen Versuchen angewendet werden; nur ist dessen Wirkung etwas schwächer.

In den rechten Schenkel einer U-förmigen Glasröhre *A*, Fig. 5, wurde ein Markpfropfen *a* geschoben, der untere Raum der Glasröhre mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung gefüllt, auf diese im linken Schenkel jener

der Marktpfropfen *b* hinabgeschoben, und sodann der freie Raum über *b* mit derselben darunter befindlichen Eisenlösung, der Raum über *a* dagegen mit ätzendem Ammoniak gefüllt. Der Multiplikator gab, nach hergestellter Verbindung mit den beiden Platindrähten *c* und *d*, sogleich einen kräftigen vom Ammoniak zur Eisenlösung gehenden elektrischen Strom zu erkennen. Es wurden nun der über *b* befindlichen Eisenlösung einige Tröpfchen Aetzammoniak zugesetzt, was in jener eine Fällung und zugleich eine rasche Umkehrung des Stromes mit starker Ablenkung der Multiplikatornadel bewirkte, eine Folge von der kräftigen (die des Aetzammoniaks auf den Platindraht über *a* überwiegenden) negativ erregenden Wirkung der gemischten Flüssigkeit auf den Platindraht über *b*, welche auch ohne Schwierigkeit elektroskopisch wahrzunehmen war *). Als hierauf der letztgenannte Platindraht durch den Pfropfen *b* hindurch in die darunter befindliche unveränderte Eisenlösung geschoben wurde, erfolgte eine neue immer noch kräftige Umkehrung des elektrischen Stromes, beweisend, dass die positive Erregung des Platins durch die reine schwefelsaure Eisenlösung die negative Erregung desselben durch die mit Ammoniak vermischte Eisenlösung an Intensität bedeutend übertraf, da der fragliche Platindraht jetzt mit beiden Flüssigkeiten in Berührung stand. Durch Zurückziehen dieses Platindrahts aus der reinen Eisenlösung und Wiedereinsenken desselben in sie konnten wiederholt Umkehrungen der elektrischen Strömung hervorgerufen werden. Als in einem folgenden Versuche die Eisenlösung über *b* unverändert gelassen und dage-

*) Woher diese merkwürdige elektromotorische Wirkung gerührt haben möge, vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben, muss indessen, aus später zu entwickelnden Gründen, vermuthen, dass die mit Aetzammoniak versetzte Eisenlösung eine äusserst positive Substanz enthalten habe.

gen dem Ammoniak über *a* einige Tropfen von der Eisenlösung (bei geschlossener Kette) zugesetzt wurden, nahm die vorhandene Ablenkung der Multiplicatornadel *in derselben Richtung* zu, ein fernerer Beweis von der überwiegend negativ erregenden Wirkung der Mischung auf das Platin. Bei beiden Arten der Versuchsanstellung zeigte sich eine *vergrösserte* elektrische Wirkung bei *offenbar verminderter* chemischer Action zwischen den heterogenen Flüssigkeiten.

Sehr bemerkenswerth sind auch die Wirkungen der Combinationen der Zinnchlorürlösung mit den Lösungen der ätzenden Alkalien und Erden hinsichtlich der Richtung und Stärke der dabei erscheinenden elektrischen Ströme, welche sich mit abnehmender Stärke so darstellen :

Aetzkali und Zinnchlorür,
 Aetzammoniak und Zinnchlorür,
 Zinnchlorür und Barytwasser,
 Zinnchlorür und Kalkwasser.

Demnach steht die Stärke der negativ elektrischen Erregung des Platins durch Zinnchlorürlösung zwischen den gleichartigen Erregungen desselben durch Aetzammoniak und durch Kalkwasser, was mit den Daten unserer Spannungstafel vollkommen übereinstimmt. Was könnte die chemische Theorie zur Erläuterung dieser Erscheinungen vorbringen? Die chemischen Actionen zwischen den genannten Flüssigkeiten sind bei allen aufgestellten Combinationen derselben völlig von gleicher Art.

Wie sehr nun auch das bisher Angeführte geeignet sein wird, die Contactwirkungen zwischen Platin und Flüssigkeiten wenigstens als die Hauptursache der in den in Rede stehenden hydroelektrischen Ketten vorhandenen elektrischen Ströme erkennen zu lassen, so wird dadurch doch die Möglichkeit einer aus dem Contact heterogener Flüssigkeiten hervorgehenden geringeren Electricitätsentwicklung keinesweges ausgeschlossen. Eine solche findet in der That statt, und es ist mir gelungen,

durch Versuche, die ihrer Einrichtung nach beide in solchen Ketten möglicherweise vorhandenen Erregungsursachen, nämlich die elektrische Action zwischen den beiden Flüssigkeiten und dem Platin einerseits und die elektrische Action zwischen den beiden Flüssigkeiten selbst andererseits, hervortreten lassen mussten, nicht nur die Existenz dieser beiden Actionen, sondern auch ihre relative Stärke mit einer zu einer allgemeineren Beurtheilung derselben genügenden Genauigkeit vor Augen zu legen. In der folgenden Form führen diese Versuche zu Ergebnissen, welche mir einem gegründeten Widerspruch nicht ausgesetzt zu sein scheinen. Eine U-förmige Glasröhre *a*, Fig. 6, von etwa 7 Millimeter innerem Durchmesser wird mit reinem Wasser, dem zur angemessenen Verstärkung seines elektrischen Leitungsvermögens wenige Tropfen einer nach den Umständen zu wählenden Flüssigkeit zugesetzt worden, gefüllt, an ihren offenen Enden mit Hollundermarkpfropfen verschlossen, und sodann umgewendet. Jedes Ende derselben wird nun in ein besonderes Cylinderglas *A* und *B* gestellt, welche beiden Gläser die zu prüfenden heterogenen Flüssigkeiten enthalten. *B* enthält ausserdem noch eine unten ebenfalls mit einem Markpfropfen verschlossene kurze Glasröhre *c* von nahe gleichem Durchmesser, wie *a*; *b* und *b'* sind zwei Platinstreifen, durch deren Verbindung mit dem Multiplicator die Kette geschlossen wird. Die Glasröhre *c* wird nun zuerst mit der in *B* befindlichen Flüssigkeit gefüllt, und die bei dieser Einrichtung, in Folge der Wirkung der heterogenen Flüssigkeiten auf die Platinstreifen, erfolgende Ablenkung der Multiplicatornadel beobachtet. Nachdem dieses geschehen ist, wird die Glasröhre *c* aus dem Glase *B* herausgenommen, gereinigt, mit einem neuen Pfropfen versehen, mit der in *A* befindlichen Flüssigkeit gefüllt und wieder an ihre Stelle gebracht. Zuletzt wird der zuvor sorgfältig gereinigte Platinstreifen *b'* wieder in die Glasröhre eingesetzt, und die Verbindung mit dem Multipli-

cator hergestellt. Da die beiden Platinstreifen jetzt von gleichartigen Flüssigkeiten berührt werden, so erhält man in der nun erfolgenden Ablenkung der Multiplicatornadel die Wirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander. Damit diese Versuche einwurfsfreie Resultate geben, ist es rathsam, die dem Wasser in *a* (welches für sich ein viel zu geringes Leitvermögen besitzt) zuzusetzende Flüssigkeit so zu wählen, dass, auch abgesehen von der erforderlichen nur äusserst geringen Menge derselben, zwischen ihr und den in den Gläsern *A* und *B* befindlichen heterogenen Flüssigkeiten keine chemische Action vorausgesetzt werden kann. Ich hoffe, dass die Versuche, deren Ergebnisse ich sogleich anführen werde, keinem Einwande dieser Art ausgesetzt sind. Um indessen auch nicht einmal für den Schein eines solchen Raum zu lassen, habe ich bei einigen dieser Versuche die Leitflüssigkeit in *a* gewechselt, und werde die dadurch erlangten Resultate den übrigen anschliessen. Da es nicht zweifelhaft ist, dass der Platinstreifen *b* durch den zuerst hervorgerufenen elektrischen Strom in geringem Grade polarisirt wird, so könnte man glauben, dass auch dieser vor dem zweiten der zusammengehörigen beiden Versuche hätte gereinigt werden sollen. Dieses hat sich jedoch als unnöthig erwiesen; in der That war diese Polarität längst verschwunden, ehe der zweite Versuch zur Beobachtung kam.

Ich lasse nun die Versuche selbst folgen, und bemerke dazu noch, dass die positive Richtung der elektrischen Strömung durch den zusammengehörigen Versuchen vorgesetzte Pfeile bezeichnet ist, so wie dass die verschiedenen Versuchsreihen keine Beziehung zu einander haben, indem die Flüssigkeiten bald mehr bald weniger concentrirt angewendet wurden.

Flüssigkeiten:				constante
in A	in a	in B	in c	Ableitung
{ Schwefelsaures Zink,	Wasser m. schwefelsaur. Kali,	Jodkalium,	Jodkalium	+ 31°,
»	»	»	Schwefelsaur. Zink	— ¼°.
<hr/>				
{ Schwefelsaures Eisen,	Wasser m. schwefelsaur. Kali,	Jodkalium,	Jodkalium	+ 43°,
»	»	»	Schwefelsaur. Eisen	0°.
<hr/>				
{ Salpetersaures Kupfer,	Wasser m. Salpeter,	Cyaneisenkalium,	Cyaneisenkalium	+ 55°,
»	»	»	Salpetersaur. Kupfer	— ¾°.
<hr/>				
{ Salpetersaures Quecksilber,	Wasser m. Salpeter,	Cyaneisenkalium,	Cyaneisenkalium	+ 70°,
»	»	»	Salpeters. Quecksilber	+ ¼°.
<hr/>				
{ Aetzkali,	Wasser m. Kochsalz,	Eisenchlorür,	Eisenchlorür	+ 37°,
»	»	»	Aetzkali	— ¼°.
<hr/>				
{ Eisenchlorid,	Wasser m. Kochsalz,	Aetzkali,	Aetzkali	+ 70°,
»	»	»	Eisenchlorid	— 1°.
<hr/>				
{ Jodkalium,	Wasser m. Salpeter,	Eisenchlorür,	Eisenchlorür	+ 48°,
»	»	»	Jodkalium	— ½°.

Flüssigkeiten: in A	in a	in B	in c	constante Ablenkung
{Platinchlorid, »	Wasser m. Kochsalz, » » »	Eisenchlorür, »	Eisenchlorür, Platinchlorid	+ 38°, + 1°.
{Platinchlorid, »	Wasser m. Kochsalz, » » »	Zinnchlorür, »	Zinnchlorür Platinchlorid	+ 65°, + 1/4°.
{Eisenchlorid, »	Wasser m. Kochsalz, » » »	Eisenchlorür, »	Eisenchlorür Eisenchlorid	+ 64°, — 1°.
{Eisenchlorid, »	Wasser m. Kochsalz, » » »	Zinnchlorür, »	Zinnchlorür Eisenchlorid	+ 72°, — 1/4°.
{Salpetersäure, »	Wasserm. Salpeter, » » »	Actzkali, »	Actzkali Salpetersäure	+ 58°, + 1/4°.
{Salpetersaures Kupfer, »	Wasser m. Kochsalz, Wasser m. Actzkali	Zinnchlorür, »	Zinnchlorür »	+ 47°, + 51°.
{Eisenchlorid, »	Wasser m. Kochsalz, Wasser m. Actzkali	Zinnchlorür, »	Zinnchlorür »	+ 50°, + 49°.

Alle diese Versuchsergebnisse führen übereinstimmend zu dem allgemeinen Resultat, dass die Berührung der heterogenen Flüssigkeiten mit den von ihnen benässen Platinstreifen als die Haupterregungsursache aller in diesen Ketten auftretenden elektrischen Ströme angesehen werden müsse; die gegenseitige Berührung der heterogenen Flüssigkeiten lässt in allen Fällen eine dagegen ganz und gar zurücktretende, oft eine entgegengesetzte und überhaupt eine so geringe Wirkung erkennen, dass die Möglichkeit nicht bestritten werden kann, dass dieselbe in einigen der so eben mitgetheilten Versuche durch andere Einflüsse sogar könne verdeckt worden sein*). Ist es nun hinsichtlich der Berührung der angewandten Flüssigkeiten mit den Platinstreifen in der That nicht denkbar, dass dabei eine chemische Action könne statt gefunden haben (manche dieser Flüssigkeiten wurden sogar in einem ziemlich diluirten Zustande angewandt), so folgt von selbst, dass die bei den stattgehabten Berührungen beobachteten elektrischen Ströme nicht von chemischen Actionen hergeleitet werden können, und dass demnach die bei der einfachen Berührung heterogener Körper thätige Molecularanziehung als die alleinige Ursache der Contactelektricität und damit aller galvanischen Ströme angesprochen werden müsse, eine Ansicht, welche ich in einem der folgenden Abschnitte weiter zu entwickeln mir erlauben werde.

Ich habe viel Mühe darauf verwandt, die Elektricitätsentwicklung bei der Berührung heterogener Flüs-

*) Ein Einfluss solcher Art, der mir auch in einigen Fällen bemerklich geworden, ist die äusserst geringe Heterogenität, welche in den Flüssigkeiten in *A* und *c* dadurch hervorgebracht werden kann, dass in *A* eine geringe Menge von der Leitflüssigkeit in *a*, in *c* dagegen von der Flüssigkeit in *B* eindringt. Bei Versuchen, die zum Zweck genauer Messungen etwa unternommen werden sollten, würde man sich hiergegen sichern müssen.

sigkeiten am Elektroskop wahrnehmbar zu machen, jedoch keine Versuchsmethode auffinden können, bei welcher dieselbe mit Sicherheit zu erkennen gewesen wäre, was übrigens bei ihrer im Allgemeinen so ausserordentlich geringen Intensität nicht sehr befremden kann.

Nachdem ich die elektrische Erregbarkeit des Platins durch Flüssigkeiten hinlänglich studirt hatte, habe ich auch eine ansehnliche Zahl von Versuchen über die elektrische Wirkung, welche bei der Berührung verschiedener Flüssigkeiten mit andern Metallen statt findet, auf elektroskopischem Wege angestellt, und auch bei diesen entschiedene Wirkungen wahrgenommen. Da indessen die meisten Metalle von den wirksameren Flüssigkeiten chemisch angegriffen werden, also eine materielle Oberflächenänderung durch sie erleiden, so können die Resultate solcher Versuche nicht die Zuverlässigkeit, als die mit Platin erhaltenen, besitzen, und es scheint mir daher die specielle Mittheilung derselben von keinem Nutzen zu sein. Ich begnüge mich deshalb damit, im Allgemeinen anzuführen, dass Gold, Silber, Wismuth und Antimon in ihrem elektromotorischen Verhalten gegen viele Flüssigkeiten sich dem Platin ziemlich analog zeigen, Quecksilber, Kupfer und Zinn darin schon verschiedene Abweichungen erkennen lassen, Eisen und Zink aber fast mit allen wässrigen Flüssigkeiten, wenige ausgenommen, eine entschiedene negative elektrische Spannung annehmen; eine auffallende Anomalie, die jedoch später eine befriedigende Erklärung finden wird. Dieses abweichende Verhalten der verschiedenen Metalle gegen Flüssigkeiten lässt sich auch sehr deutlich und bestimmt mit Hülfe des galvanischen Multiplikators erkennen, wenn diese Metalle als Glieder hydroelektrischer Ketten gebraucht werden. Die Erörterung der von mir ausgeführten Versuche dieser Art verspare ich jedoch bis zum folgenden Abschnitt, um an die Darlegung ihrer Resultate dann zugleich die Anwendung derselben zu der interessanten Zusammensetzung vierglic-

driger galvanischer Ketten aus zwei heterogenen Metallen und zwei heterogenen Flüssigkeiten zu knüpfen.

Ein Gegenstand aber, dessen Erörterung wohl am schicklichsten hier noch geschehen mag, ist der Einfluss des Concentrationsgrades der Flüssigkeiten auf die Grösse des mit denselben in den bisher besprochenen hydroelektrischen Ketten zu erzeugenden elektrischen Stromes. Ohne Zweifel wird man mit Grund annehmen können, dass in diesen Ketten die Flüssigkeiten diejenige Elektrizitätsmenge, welche an ihren den Metallen anliegenden Flächen durch den Contact mit diesen Metallen entwickelt wird, vollständig fortzuleiten vermögen. Diese Elektrizitätsmenge wird aber offenbar desto grösser sein müssen, je mehr Berührungspunkte vorhanden, d. h. je concentrirter die Flüssigkeiten sind. Hieraus folgt, dass concentrirte Flüssigkeiten eine stärkere Ablenkung der Multiplicatornadel bewirken werden, als diluirte, insofern dieselbe von der *Quantität* der den Multiplicatordraht durchströmenden Elektrizität abhängig ist. Bei der Anwendung eines empfindlichen Multiplicators wird indess dieser Einfluss des Concentrationsgrades der Flüssigkeiten auf die Ablenkung der Magnetnadel begreiflich erst bei stärkeren Verdünnungen jener hervortreten können, in allen Fällen wenigstens, wo die Wirkungen einigermaßen kräftig sind; und eben dieses habe ich in unzähligen Versuchen, von denen viele ausschliesslich die Beobachtung dieser Verhältnisse zum Zweck hatten, mit Bestimmtheit wahrgenommen. Was dagegen die aus der Berührung der Flüssigkeiten mit den Platindrähten entspringende elektrische *Spannung* betrifft, so kann ihre Grösse von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeiten offenbar nicht abhängig sein, da die zwischen allen sich berührenden heterogenen Atomen erfolgenden Wirkungen unzweifelhaft von gleicher Intensität sind; diese Wirkungen müssen sich nach der Anzahl der wirksamen Körperatome der *Quantität* nach summiren, aber ihre Intensität ist von deren Zahl unabhängig, und für je zwei

einander berührende heterogene Körper, sie mögen sich in vielen oder in wenigen Punkten berühren, durchaus constant. Eben dieses bezeugen auch die neueren Versuche von Pécelet *), so wie auch ich dasselbe zu beobachten wiederholt Gelegenheit gehabt habe. Von meinen Versuchen über die Abhängigkeit der Ablenkungsgrösse der Multiplicatornadel von dem Concentrationsgrade der mittelst Platindrähte zu einer Kette combinirten Flüssigkeiten wähle ich die folgenden, als zur allgemeineren Einsicht in diesen Gegenstand genügend, aus. Sie sind mit dem Apparate Fig. 3 angestellt worden, die Ablenkungen der Multiplicatornadel daher keine dauernde, sondern erste Ausweichungen. Die Unterschiede unter denselben sind übrigens, was noch hervorgehoben zu werden verdient, so beschaffen, dass sie den geringen Abänderungen des Leitungsvermögens der Flüssigkeiten von einem Versuche zum andern offenbar nicht zugeschrieben werden können, obwohl diesen eine geringe Einwirkung darauf nicht abgesprochen werden kann.

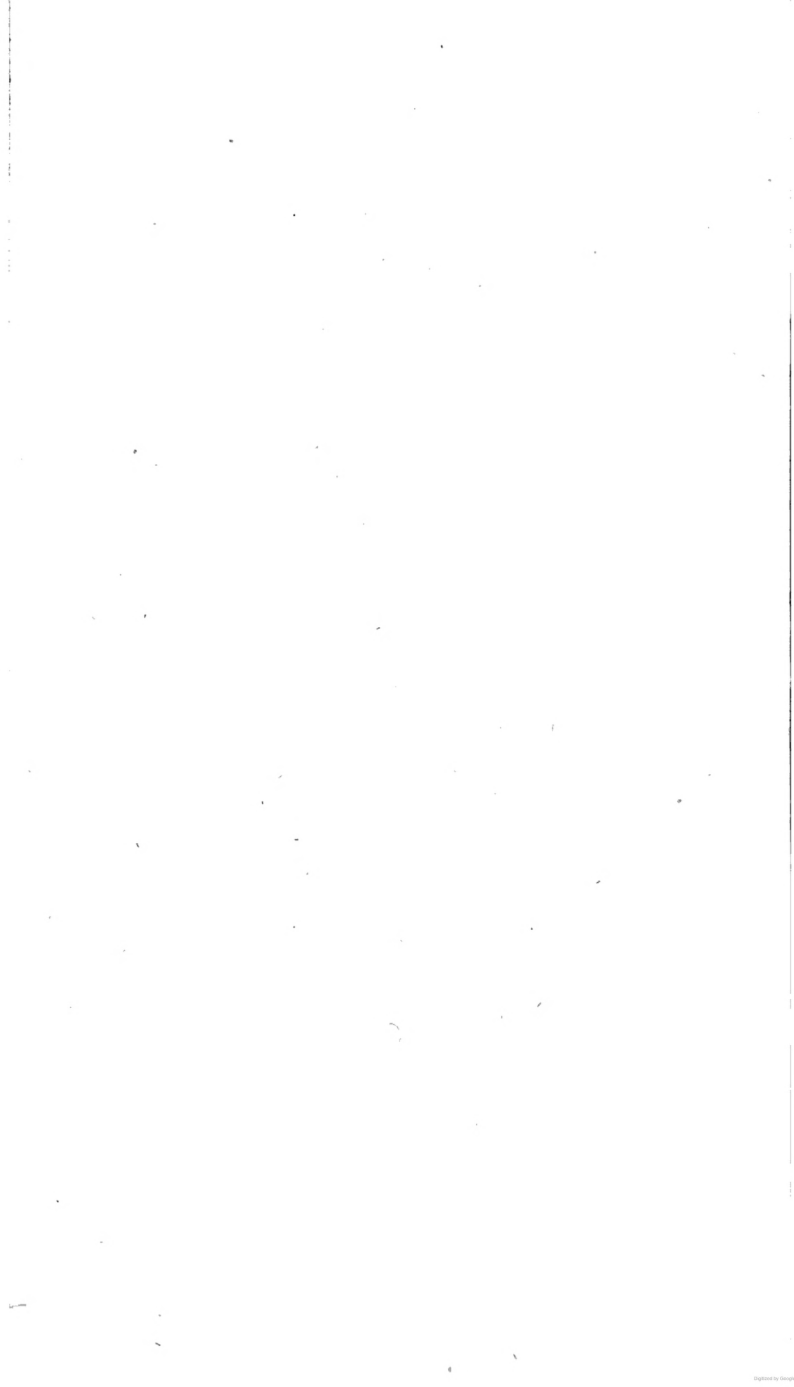
Flüssigkeiten:		Ablenkungen
Diluirte Aetzkali- lösung und	Wasser m. 0 Tropfen dil. Schwefelsäure	3°.
	„ „ 1 „ „ „	14°.
	„ „ 2 „ „ „	35°.
	„ „ 4 „ „ „	40°.
	„ „ 6 „ „ „	45°.
	„ „ 8 „ „ „	47°.
1 Wasser m. 1 dil. Schwefelsäure		53°.
dil. Schwefelsäure		80°.
<hr/>		
Diluirte Aetzkali- lösung und	Wasser m. 1 Tropfen dil. Salpetersäure	9°.
	„ „ 2 „ „ „	13°.
	„ „ 4 „ „ „	18°.
	„ „ 6 „ „ „	21°.
	1 Wasser m. 1 dil. Salpetersäure	48°.
	dil. Salpetersäure	54°.
d° stärker		90°.

*) P. A. 46, 347.

Flüssigkeiten :		Ablenkungen
Diluirte Aetzkalkilösung und	{ Wasser mit 1 Tropfen Essigsäure	14°.
	{ „ „ 2 „ „	18°.
	{ „ „ 3 „ „	20°.
	{ „ „ 6 „ „	25°.
	{ 2 Wasser mit 1 Essigsäure	28°.
<hr/>		
Diluirte Schwefelsäure und	{ Wasser mit 1 Tropfen Aetzkalkilösung	3°.
	{ „ „ 3 „ „	7°.
	{ „ „ 5 „ „	10°.
	{ „ „ 7 „ „	14°.
	{ „ „ 11 „ „	21°.
	{ 1 Wasser mit 1 Aetzkalkilösung Aetzkalkilösung	39°. 80°.

Die im Verlauf dieses Abschnittes besprochenen That-
sachen dienen, was noch bemerkt werden mag, auch
den von *Donné* bei der Berührung heterogener Theile
des menschlichen Körpers und verschiedener Früchte mit
zwei Platinplatten (welche durch einen Multiplicator ver-
bunden waren) beobachteten galvanischen Strömen *) zu
einer so einfachen und vollständigen Erklärung, dass
der Gedanke, als ob diese Ströme ohne äussere Erre-
gungsursachen in organischen Gebilden vorhanden sein
könnten, ferner nicht mehr zulässig erscheinen kann.
In der That müssten auch solche Ströme sich durch ihre
zersetzenden Einwirkungen auf den Organismus auf eine
so bemerklich hervortretende Weise zu erkennen geben,
dass es unbegreiflich sein würde, dass sie bis jetzt un-
erkannt geblieben sein sollten.

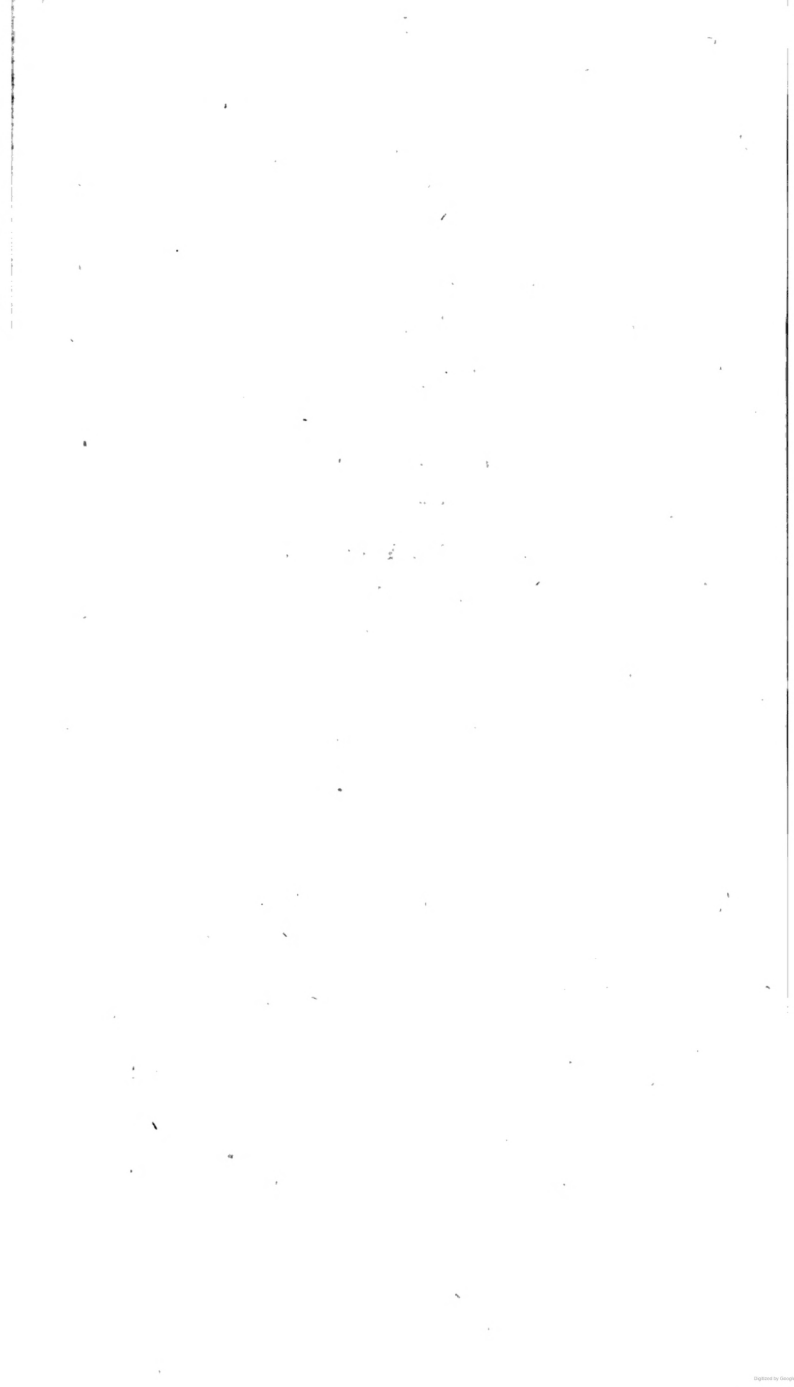
*) *Dove Repertorium der Physik.* 1, 248.



II.

Ueber die

**Mitwirkung der verschiedenen
Berührungsstellen in der galvanischen Kette zur Erzeugung des resultirenden Stroms derselben.**



II.

Ueber die

Mitwirkung der verschiedenen Berührungsstellen in der galvanischen Kette zur Erzeugung des resultirenden Stroms derselben.

Ein Gegenstand, dessen Erforschung für die Kenntniss der inneren Natur der galvanischen Ketten in ihrer mannigfaltigen Zusammensetzung ohne Zweifel von grosser Wichtigkeit ist, ist der (positive oder negative) Beitrag, welchen die verschiedenen in den Ketten vorhandenen Berührungsstellen zu ihrer resultirenden Wirkung liefern. Bleiben wir zunächst bei den im vorigen Abschnitte besprochenen hydroelektrischen Ketten stehen, so ergiebt sich aus der Gesammtheit der dort mitgetheilten Erfahrungen, dass bei vielen der angegebenen Combinationen zwei wesentlich wirksame Berührungsstellen vorhanden sind, während bei andern nur eine solche es ist, und dass bei jenen die beiden wirksamen Berührungsstellen bald in gleichem, bald in entgegengesetztem Sinne wirken; im ersteren dieser beiden Fälle muss daher die resultirende Wirkung der Kette der Summe der beiden gleichgerichteten, im letzteren der Differenz der beiden einander entgegengesetzten Wirkungen gleich sein, und die Richtung des elektrischen Stroms der Kette wird im letzten Falle durch die überwiegende Wirkung der einen

von beiden Berührungsstellen entschieden. Streng genommen wird es freilich wohl in keiner Kette eine ganz unwirksame Berührungsstelle geben, insofern nämlich zu glauben ist, dass im Grunde bei jeder Berührung heterogener elektrischer Leiter eine Elektrizitätsentwicklung statt finde; in unzähligen Fällen wird diese jedoch von äusserster Geringfügigkeit sein, und alsdann auf die resultirende Kettenwirkung keinen merklichen Einfluss ausüben können.

Besäßen wir ein wahrhaftes Elektrometer von hinreichender Empfindlichkeit, so würde es nicht schwierig sein, alle diese Verhältnisse genau im Einzelnen zu erforschen; in der geschlossenen Kette aber, bei welcher allein der galvanische Multiplikator zur Anwendung kommen kann, ist es nicht möglich, jede einzelne Wirkung so zu isoliren, dass sie für sich einer genauen Messung unterworfen werden könnte. Gleichwohl lässt sich, wenn man auf grosse Genauigkeit Verzicht leisten will, der Einfluss der einzelnen wirksamen Berührungsstellen in den hydroelektrischen Ketten auf die Grösse des resultirenden Stroms derselben insoweit zur Anschauung bringen, als es nothwendig sein mag, um sich eine deutliche Vorstellung von diesen Verhältnissen in den vorkommenden Fällen zu verschaffen. Man braucht zu diesem Zwecke nämlich im Allgemeinen nur eine jede der beiden gegebenen heterogenen Flüssigkeiten für sich mit einer das Platin nicht elektrisch erregenden Flüssigkeit galvanisch zu combiniren, und die dabei beobachteten beiden Wirkungen mit der Wirkung der galvanisch verbundenen gegebenen Flüssigkeiten zu vergleichen. Ich habe mehrere Versuche dieser Art angestellt, und halte es für angemessen, einige derselben hier anzuführen. Sie sind auf folgende Weise eingerichtet worden. Durch Zusammengiessen einer diluirten Säure und einer diluirten Alkalilösung wurde eine neutral reagirende Salzlösung gebildet, und mit dieser letzteren nach einander die Säure und die Alkalilösung, einerseits direct und

andererseits durch Platindrähte und Multiplicator, verbunden. Zur Vergleichung mit der Summe der so erhaltenen beiden Ablenkungen wurden sodann auch die Säure und die Alkalilösung mit einander combinirt und ihre zusammengesetzte Wirkung an der Multiplicatornadel beobachtet. Da die neutrale Salzlösung nur eine höchst unbedeutende Elektricitätsentwicklung in Berührung mit Platin veranlasst, so kann man diese füglich unberücksichtigt lassen. Hierbei bleiben freilich (auch abgesehen von der Ungleichheit der Leitungsverhältnisse in den zusammengehörigen drei Versuchen) noch zwei nicht ganz zu beseitigende Fehlerquellen übrig, nämlich die Schwierigkeit des Elektricitätsüberganges von der neutralen Salzlösung zum Platin und die Zersetzung der Salzlösung durch den elektrischen Strom; die erstere ist nicht zu heben, die letztere aber macht durch die mit der Dauer der Kettenschliessung zunehmende Gegenwirkung, welche sie ausübt (s. den folgenden Abschnitt), das Eintreten constanter Ablenkungen unmöglich, und man muss sich daher mit der Beobachtung erster Ausweichungen der Multiplicatornadel begnügen. Immer wird jedoch die Summe der Wirkungen von Alkali und Salzlösung und von Salzlösung und Säure der zusammenstimmenden Wirkung von Alkali und Säure nicht gleichkommen können. Eben dieses zeigen nun auch die folgenden Versuche.

Flüssigkeiten :	Ablenkungen
Aetzkalilösung und Salpeterlösung	18°
Salpeterlösung und Salpetersäure	28°
Aetzkalilösung und Salpetersäure	60°

Aetzkalilösung und oxalsaure Kalilösung	22°
Oxalsaure Kalilösung und Oxalsäure	8°
Aetzkalilösung und Oxalsäure	44°

Flüssigkeiten:	Ablenkungen
Aetzkalkilösung und schwefelsaure Kalkilösung	33°
Schwefelsaure Kalkilösung und Schwefelsäure	11°
Aetzkalkilösung und Schwefelsäure	50°
<hr/>	
Aetzammoniaklösung und salpetersaure Ammoniaklösung	12½°
Salpetersaure Ammoniaklösung und Salpetersäure	11½°
Aetzammoniaklösung und Salpetersäure	29°
<hr/>	
Aetzammoniaklösung und schwefelsaure Ammoniaklösung	6°
Schwefelsaure Ammoniaklösung und Schwefelsäure	22°
Aetzammoniaklösung und Schwefelsäure	32°

Ogleich diese Versuchsergebnisse ihrer Natur nach keinen absoluten Werth besitzen können, so zeigen sie doch, dass man auf dem hier eingeschlagenen Wege in vorkommenden Fällen zu einer ungefähren Beurtheilung des Beitrags gelangen kann, welchen jede der beiden wesentlich wirksamen Berührungsstellen in dreigliedrigen hydroelektrischen Ketten zu der resultirenden Wirkung derselben liefert.

Bei allen bisher besprochenen Combinationen von heterogenen Flüssigkeiten ist die aus der gegenseitigen Berührung derselben entspringende Elektricitätsentwicklung ausnehmend gering. Es ist dieses jedoch kein allgemeines Gesetz; vielmehr bin ich im Laufe meiner Untersuchungen mit mehreren Flüssigkeiten bekannt geworden, durch deren gegenseitige Berührung eine sehr viel ansehnlichere Elektricitätsentwicklung, als in den bisher erwähnten Fällen, hervorgerufen wird. Diese Flüssigkeiten sind die Lösungen verschiedener Chlormetalle,

Solche Fälle von Elektrizitätsentwicklung sind, wie wir weiter unten sehen werden, für die Theorie der Contactelektricität von erheblicher Bedeutung, und verdienen daher ferner eifrigst aufgesucht zu werden. Die behuf ihrer Ermittlung mit dem Apparate Fig. 6 angestellten Versuche *) haben mir folgende Resultate gegeben:

Wirksame Flüssigkeiten:	Constante Ablenkungen
Zinnchlorür und Manganchlorür. Der Strom entspringend	

- | | |
|---|--------|
| 1) aus dem Contact der Lösungen mit Platin | + 14°, |
| 2) aus der gegenseitigen Berührung der Lösungen | — 7°. |

**Zinnchlorür und Eisenchlorür. Der Strom
entspringend**

- | | |
|---|--------|
| 1) aus dem Contact der Lösungen mit Platin | + 75°, |
| 2) aus der gegenseitigen Berührung der Lösungen | — 45°. |

**Zinnchlorid und Kupferchlorid. Der Strom
entspringend**

- | | |
|---|--------|
| 1) aus dem Contact der Lösungen mit Platin | + 10°, |
| 2) aus der gegenseitigen Berührung der Lösungen | — 21°. |

**Zinnchlorid und Eisenchlorid. Der Strom
entspringend**

- | | |
|---|--------|
| 1) aus dem Contact der Lösungen mit Platin | + 60°, |
| 2) aus der gegenseitigen Berührung der Lösungen | — 31°. |

Diese Versuchsergebnisse verdienen in zwiefacher Hinsicht eine besondere Beachtung, nämlich 1., weil aus ihnen hervorzugehen scheint, dass die Spannungsreihe der Metallechlorüre für sich und eben so die der

*) Als Leitflüssigkeit diente Wasser mit einem unbedeutenden Zusatz von Kochsalz. Als in einem Versuche diese Leitflüssigkeit gegen mit Salpeter versetztes Wasser vertauscht ward, wurden die Resultate nicht merklich verändert.

Metallechloride für sich der Spannungsreihe der in ihnen enthaltenen Metalle gleichlaufend ist; und 2) weil nach ihnen die Flüssigkeiten hinsichtlich der Stärke ihrer elektromotorischen Kräfte die grössten Verschiedenheiten zeigen, so dass man sie gewissermassen in gegenseitig elektromotorisch wirksame und unwirksame abtheilen kann. Dieses sehr zu beachtende Verhalten derselben liess mich vermuthen, dass es möglich sein müsse, aus drei heterogenen Flüssigkeiten ohne Mitwirkung eines festen Körpers wirksame galvanische Ketten zu bilden, indem man nämlich zwei elektromotorisch wirksame Flüssigkeiten einerseits unmittelbar und andererseits durch eine unwirksame bloss zur Leitung dienende Flüssigkeit mit einander verbindet. Die von mir angestellten Versuche dieser Art sind von dem unzweideutigsten Erfolge begleitet gewesen. Die folgende Einrichtung derselben giebt die überzeugendsten Resultate. In den einen Schenkel einer U-förmigen Glasröhre *A*, Fig. 7, wird ein Markpfropfen bis *a* hinabgeschoben, darauf in den andern Schenkel die eine wirksame Flüssigkeit in solcher Menge eingegossen, dass sie den Raum von *a* bis *b* ausfüllt, hiernach über *a* die andere wirksame Flüssigkeit gebracht, und auf diese der Markpfropfen *c*, auf jene der Pfropfen *b* hinabgedrückt. Die Räume über *b* und *c* werden mit der leitenden Flüssigkeit, zu welcher sich eine diluirte Salpeterlösung sehr gut eignet, gefüllt. Verbindet man nun die Salpeterlösung über *c* mit der über *b* durch eine kleine, eine leicht zersetzbare Flüssigkeit enthaltende, und an ihren Enden durch Markpfropfen verschlossene gebogene Glasröhre *d e*, so erfolgt eine bald sichtbare und allmählig fortschreitende Zersetzung derselben. Als ich die Glasröhre *A* über *a* mit Eisenchlorürlösung und unter *a* mit Zinnchlorürlösung, als wirksamen Flüssigkeiten, die kleine Verbindungsröhre dagegen mit Jodkaliumlösung gefüllt hatte, erschien nach einiger Zeit an dem Pfropfen *e* freie Jodwasserstoffsäure, welche sich nach Verlauf von 20 Stunden in dem ganzen Raum über

e verbreitet hatte; als ich darauf die Verbindungsröhre mit einer Lösung von salpetersaurem Silber füllte, erfolgte an dem Pfropfen *d* eine langsam zunehmende Ausscheidung von Silberoxyd. Als ich endlich in einem nachfolgenden Versuche die Salpeterlösung über *c* mit der über *e* durch einen gebogenen Platindraht verband, nahmen die Enden desselben eine unverkennbare, dem positiven Pol *b* und dem negativen Pol *c* entsprechende elektrische Polarität an. Auch zeigten sich an dem Drahtende über *b* einige kleine Gasblasen. Um diese Thatsachen vollständiger würdigen zu können, habe ich nicht unterlassen mögen, einen vergleichenden Versuch mit Aetzkallilösung und Salpetersäure, als wirksamen Flüssigkeiten, anzustellen. Diese Combination hat mich jedoch keine Erscheinungen von der so eben beschriebenen Art wahrnehmen lassen; eine Ausscheidung von Jod erfolgte zwar auch, aber nicht durch einen elektrischen Strom, sondern nur durch ein allmähiges Eindringen der Salpetersäure in die Jodkaliumlösung. Eine elektrische Ausscheidung von Jod hätte dagegen an dem andern über der Kallilösung befindlichen Ende der mit der Jodkaliumlösung gefüllten Verbindungsröhre erfolgen müssen.

Die Elektrizitätsentwicklung zwischen verschiedenen Metallchlorüren, so wie die zwischen verschiedenen Metallchloriden wird um so bemerkenswerther erscheinen, da, wie meine im vorigen Abschnitt erörterten Versuche erkennen lassen, eine damit irgend zu vergleichende Elektrizitätsentwicklung bei der gegenseitigen Berührung von Chlorüren und Chloriden nicht erfolgt. Fernere Versuche müssen darüber entscheiden, ob ähnliche Erscheinungen auch bei andern Metallverbindungen, z. B. den Jod-, Brom- und Fluormetallen, statt finden. Die Metalloxyde stehen, wenn sie elektrische Leiter sind, den regulinischen Metallen in ihren elektromotorischen Kräften ungleich näher; sie sind in dieser Hinsicht auch bereits mehr untersucht worden. Könnte man übrigens die Chlormetalle im festen Zustande zu galvanischen Combi-

nationen anwenden, so würden ohne Zweifel auch bei ihnen stärkere Wirkungen zum Vorschein kommen.

Ich werde mir nun erlauben einige Ergebnisse solcher Versuche mitzuthellen, bei denen die Verbindung der beiden heterogenen Flüssigkeiten mit dem Multipliator nicht durch Platin, sondern durch andere Metalle bewerkstelligt wurde. Bei diesen Versuchen wurden zwei unten durch Markpfropfen verschlossene Glasröhrchen α und α' , Fig. 8, welche sich in einem auf ein kleines Cylinderglas A passenden Korkstück befanden, mit den beiden heterogenen Flüssigkeiten, das Cylinderglas aber wurde mit einer indifferenten Leitflüssigkeit gefüllt, und sodann das Korkstück mit den beiden Glasröhrchen in das Cylinderglas eingesetzt. In jene wurden darauf nach einander nahe gleich grosse Streifenpaare von den zu untersuchenden Metallen eingesenkt, und deren hervorstehende Enden mit dem Multipliator verbunden. Auf diese Weise sind die folgenden Data gewonnen worden; ich bemerke dazu noch, dass die positiven Zeichen der Ablenkungen sich auf eine der Wortstellung der Flüssigkeiten entsprechende Stromesrichtung beziehen.

Flüssigkeiten:	Metalle:	Constante Ablenkungen
Jodkaliumlösung und chromsaure Kalilösung	Platin	+ 19°.
	Gold	+ 60°.
	Silber	+ 80°.
	Rupfer	+ 62°.
	Eisen	+ 57°.
	Wismuth	+ 30°.
	Antimon	+ 3°.
	Zinn	+ 4°.
	Zink	+ 71°.

Flüssigkeiten:	Metalle:	Constante Ablenkungen
Jodkaliumlösung und diluirte Schwefelsäure	Platin	+ 7°.
	Gold	+ 2°.
	Silber	+ 70°.
	Kupfer	+ 66°.
	Eisen	— 38°.
	Wismuth	+ 39°.
	Antimon	+ 55°.
	Zinn	+ 0, — 3°.
	Zink	— 32°.
Jodkaliumlösung und schwefelsaure Eisenoxydlösung	Platin	+ 37°.
	Gold	+ 34°.
	Silber	+ 70°.
	Kupfer	+ 69°.
	Eisen	— 33°.
	Zinn	+ 6°.
	Zink	— 5°.
Jodkaliumlösung und schwefelsaure Zinklösung	Platin	+ 31°.
	Gold	+ 7°.
	Silber	+ 54°.
	Kupfer	+ 54°.
	Eisen	— 59°.
	Zinn	+ 6°.
	Zink	— 25°.
Jodkaliumlösung und Zinnchloridlösung	Platin	+ 23°.
	Gold	+ 25°.
	Silber	+ 80°.
	Kupfer	+ 80°.
	Eisen	— 35°.
	Zinn	— 10°.
	Zink	— 43°.

Flüssigkeiten:	Metalle:	Constante Ablenkungen
Zinnchlorürlösung und schwefelsaure Eisenoxydlö- sung	{ Platin + 68°. Eisen - 65°.	
Chromsaure Kalilösung und schwefelsaure Eisenoxyd- lösung	{ Platin + $\frac{1}{4}$ °. Eisen - 67°.	
Zinnchlorürlösung und Pla- tinchloridlösung	{ Platin . . . , . + 72°. Eisen - 58°.	
Schwefelsaure Eisenoxydlö- sung und salpetersaure Silberlösung	{ Platin + 42°. Eisen + 90°.	

Die hier aufgezichneten Thatsachen führen zu fol-
genden Bemerkungen:

- 1) Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe lassen erken-
nen, dass alle untersuchten Metalle durch Berührung
mit Jodkaliumlösung negativ, durch Berührung mit
chromsaurer Kalilösung positiv elektrisch, aber frei-
lich in sehr ungleichem Grade, erregt werden. Die-
ses stimmt vollkommen mit den Resultaten meiner
elektroskopischen Versuche überein. Da jedoch diese
letzteren mich vermuthen lassen, dass die Jodkalium-
lösung in der Spannungsreihe in der Nähe des Zinks,
und zwar unter demselben (das positive Ende der
Reihe als das obere genommen) stehe, so erscheint
die nicht unkräftige negative Erregung des Zinks
durch diese Lösung als eine Anomalie. Ausser der
chromsauren Kalilösung wirkt übrigens von den von
mir untersuchten Flüssigkeiten auch die salpetersaure
Silberlösung auf alle angeführten Metalle kräftig posi-

tiv erregend. Die meisten Metalle bewirken in dieser jedoch eine chemische Zersetzung.

- 2) In allen folgenden Versuchsergebnissen tritt die S. 30 erwähnte anomale Eigenschaft des Eisens und Zinks, in Berührung mit fast allen wässerigen Flüssigkeiten, wohl nur wenige ausgenommen, eine entschiedene negative elektrische Spannung anzunehmen, sehr deutlich hervor. Diese anomale negative Erregung des Eisens und Zinks in den meisten wässerigen Flüssigkeiten hat, wie ich im folgenden Abschnitte ausführlicher darthun werde, ihren Grund in der durch dieselben darin bewirkten Wasserzersetzung. Wo eine solche nicht statt findet, muss daher auch die in Rede stehende Anomalie verschwinden. Es kann mithin auch der Concentrationsgrad der Flüssigkeiten von Einfluss darauf sein *).
- 3) Hinsichtlich der Intensität der Elektrizitätserregung durch den Contact von Flüssigkeiten und Metallen zeigen die letzteren eine sehr grosse Verschiedenheit. Silber und Kupfer erscheinen in den vorliegenden Versuchen im Allgemeinen als die überwiegend wirksamsten Metalle, das Zinn dagegen als das unwirksamste.

Die Verschiedenheiten, welche die Metalle in ihrem elektromotorischen Verhalten gegen Flüssigkeiten, der Art und Intensität nach, zeigen, lassen sich zur Zusammensetzung viergliedriger galvanischer Ketten aus zwei heterogenen Metallen und zwei heterogenen Flüssigkeiten benutzen, welche zwar vielleicht von keinem praktischen Nutzen, in theoretischer Hinsicht aber gewiss nicht ohne Interesse sind, da sie wohl geeignet sind, die Einsicht in alle diese Erscheinungen zu erweitern. Bei den von mir ausgeführten Versuchen dieser Art wur-

*) In der chromsauren Kalilösung schienen Eisen und Zink auch nach längerer Zeit keine chemische Veränderung erlitten zu haben.

den die beiden Gläser, welche die beiden heterogenen Flüssigkeiten enthielten, durch einen Bogen von dem einen der beiden Metalle mit einander verbunden, während jedes Glas ausserdem einen Streifen von dem andern Metalle enthielt, welche beide ihrerseits mit dem Multiplikator verbunden wurden. In den hier folgenden Angaben der Ergebnisse solcher Versuche beziehen sich die den Ablenkungen vorgesetzten positiven Zeichen auf eine von der Linken zur Rechten gehende Stromesrichtung.

						Constante Ablenkungen
Silber, Jodkaliumlösung, Zink, chromsaure Kalilösung, Silber						+76°.
„	„	Zinn	„	„	„	+35°.
„	„	Eisen	„	„	„	+48°.
„	„	Kupfer	„	„	„	+37°.
Silber, Jodkaliumlösung, Platin, schwefels. Eisenoxydlös., Silber						+50°.
„	„	Kupfer	„	„	„	+68°.
„	„	Zinn	„	„	„	+71°.
Gold, schwefels. Eisenoxydlösung, Silber, Jodkaliumlösung, Gold						+ 2°.
„	„	„	Eisen	„	„	-67°.
„	„	„	Zink	„	„	-64°.
„	„	„	Zinn	„	„	- 9°.
Silber, Jodkaliumlösung, Platin, diluirte Schwefelsäure, Silber						+ 3°.
„	„	Eisen	„	„	„	+72°.
„	„	Zinn	„	„	„	+57°.
Platin, salpetersaure Silberlösung, Eisen, schwefelsaure Eisenoxydlösung, Platin						+50°.
Platin, Zinnchlorürlösung, Eisen, schwefelsaure Eisen- oxydlösung, Platin						+60°.
Platin, Zinnchlorürlösung, Eisen, Platinchloridlösung, Platin						+42°.

Diese Thatsachen entsprechen, wie man sieht, auf eine befriedigende Weise dem aus den vorhergehenden Versuchen zu erkennenden elektromotorischen Verhalten der Metalle gegen die angewandten Flüssigkeiten. Für die Theorie der galvanischen Ströme haben unstreitig diejenigen der angeführten Combinationen, in denen der beobachtete resultirende Strom nur aus der Differenz gleichartiger einander entgegengesetzter Wirkungen hervorgegangen sein kann, die grössere Wichtigkeit, insofern durch sie ausser Zweifel gesetzt wird, dass die Intensität der durch die Berührung heterogener Leiter hervorgerufenen elektrischen Action für die resultirende Wirkung der Kette von der grössten Bedeutung ist.

Ich wende mich nun zu den ihrer häufigsten Anwendung und ihrer Leistungen wegen wichtigsten unter den dreigliedrigen elektrischen Ketten, zu den aus zwei heterogenen Metallen und einer Flüssigkeit bestehenden, um auch bei diesen die Einwirkung der einzelnen Berührungsstellen auf den resultirenden Strom derselben näher zu untersuchen. Ziehen wir hinsichtlich dieser Ketten zunächst das elektromotorische Verhalten der beiden heterogenen Metalle zu der mit denselben zu combinirenden Flüssigkeit in Betrachtung, den Contact der Metalle vorläufig übergehend, so findet sich, dass dabei zwei verschiedene Fälle möglich sind; es werden nämlich die beiden Metalle durch die Flüssigkeit entweder gleichartig oder ungleichartig elektrisch erregt. Im ersten Falle wirken die beiden Berührungen der Metalle mit der Flüssigkeit einander entgegen, und der aus diesen Berührungen entspringende (resultirende) Strom geht daher aus der Differenz beider Wirkungen hervor; im letzten Falle wirken beide Berührungen in gleichem Sinne, und ihre Wirkungen summiren sich alsdann. Nehmen wir als Beispiel eine aus Platin und Eisen zuerst mit salpetersaurer Silberlösung und darauf mit schwefelsaurer Eisenoxydösung zusammengesetzte Kette,

so wirkt die erste Flüssigkeit auf beide Metalle positiv *), nur in ungleichem Grade, die letzte dagegen nur auf das Platin positiv, auf das Eisen aber negativ erregend. Der aus diesen Wirkungen entspringende elektrische Strom würde daher, wenn wir ihn isolirt darzustellen vermöchten, im ersten Falle von dem schwächer erregten Platin durch die salpetersaure Silberlösung zu dem stärker erregten Eisen gehen und von geringer Intensität sein; im letzten Falle dagegen würde derselbe die entgegengesetzte Richtung haben und ungleich kräftiger sein müssen. Um dieses Verhältniss durch den Versuch zur Anschauung zu bringen, darf man nur die Ketten im ungeschlossenen Zustande elektroskopisch untersuchen. Man findet dann Folgendes:

- 1) bei der Anwendung der salpetersauren Silberlösung. Wird die Lösung mittelst eines Strohhalms ableitend berührt, so zeigen sich beide Metalle am Elektroskop stark positiv elektrisch, das Eisen am stärksten; wird das Platin ableitend berührt, so findet sich das Eisen schwach positiv elektrisch; wird das Eisen ableitend berührt, so zeigt sich das Platin schwach negativ elektrisch.
- 2) bei der Anwendung der schwefelsauren Eisenlösung. Wird die Lösung ableitend berührt, so zeigt sich das Platin stark positiv, das Eisen stark negativ elektrisch; wird das Platin ableitend berührt, so findet sich das Eisen sehr stark negativ, dagegen das Platin bei ableitender Berührung des Eisens sehr stark positiv elektrisch.

Dass auch bei der Anwendung einer solchen Flüssigkeit, welche, wie die salpetersaure Silberlösung, beide Metalle gleichartig, nur in ungleichem Grade, erregt, die ungeschlossene Kette sowohl einen negativen, als einen positiven Pol zeigt, ist, wie auffallend es

*) Das Eisen wurde durch die salpetersaure Silberlösung nicht geschwärzt.

auch auf den ersten Blick erscheinen mag, doch eine nothwendige Folge der in der Kette vorhandenen Elektricitätsvertheilung. Ohm's Theorie giebt darüber die befriedigendste Auskunft. Diese Theorie enthält nämlich für die offene Kette das Gesetz, dass in derselben die Elektricität über jeden Theil sich gleichförmig verbreitet, und bloss von einem Theile zum andern um die ganze zwischen diesen Theilen vorhandene Spannung sich ändert. Nehmen wir daher eine Abscissenlinie AB , Fig. 9, und stellen die positive Spannung des Platins P gegen die salpetersaure Silberlösung F durch die Ordinate $a b$, die gleichartige Spannung des Eisens E gegen diese Flüssigkeit durch die Ordinate $c d$ vor, so gibt die gebrochene Linie $P b a c d E$ ein Bild von der in der offenen Kette vorhandenen constanten Elektricitätsvertheilung. Die Lage dieser Vertheilungsfigur, bezogen auf die Abscissenlinie AB , ist bekanntlich an sich völlig unbestimmt, und wird erst dadurch festgestellt, dass irgend ein beliebiger Punkt der Kette zu einem ausser ihr vorhandenen Leiter in eine bestimmte Beziehung gebracht wird. Dieses geschieht unter andern, wenn an irgend einer Stelle der Kette die daselbst vorhandene Spannung durch eine ableitende Berührung vernichtet, also die diese Spannung vorstellende Ordinate null wird *). Die Figur stellt den Fall vor, wo die

*) Eine andere Art, die Vertheilungsfigur gegen die Abscissenlinie zu fixiren, kann darin bestehen, dass irgend einem Punkte der Kette positive oder negative Elektricität von einer bestimmten Spannung dauernd zugeführt wird. Dieses findet z. B. statt, wenn das Eisen mit einem seinerseits mit dem Boden communicirenden Stück Zinn, oder wenn es mit einem eben so mit einer Ableitung versehenen Stück Kupfer berührt wird, zwei Fälle, denen die Fig. 11 und 12 entsprechen. Könnte man die Silberlösung mit einem durch sie negativ erregten Metalle berühren (ein solches dürfte aber nicht vorhanden sein), so würde dieser Fall durch die Fig. 13 dargestellt werden. Uebrigens grün-

Flüssigkeit *F* ableitend berührt worden ist, durch welche Operation die positiven Spannungen der beiden Metalle, *ab* und *cd* zur Manifestation gelangen. Wird nicht die Flüssigkeit, sondern das durch sie am stärksten positiv erregte Eisen *E* ableitend berührt, und dadurch dessen Spannung vernichtet, so rückt, weil die Ordinate *cd* dadurch null wird, die Abscissenlinie in die Lage *A' B'*; da jedoch hierdurch die Elektricitätsvertheilung in der Kette, und also auch die sie darstellende Figur, keine Aenderung erleidet, so erscheint jetzt das Platin *P* mit einer negativen Spannung, welche der Grösse nach durch die negative Ordinate $b'b = cd - ab$ dargestellt wird, während die Flüssigkeit die negative Spannung *dc* zeigt. Wird endlich das Platin *P* ableitend berührt, so rückt die Abscissenlinie in die Lage *A'' B''*; das Eisen zeigt nun eine durch die positive Ordinate $b'b' = cd - ab$ ausgedrückte positive, die Silberlösung eine durch die negative Ordinate *ba* dargestellte negative Spannung.

Wählt man statt der positiv erregenden salpetersauren Silberlösung eine Flüssigkeit, durch deren Berührung beide Metalle negativ elektrisch in ungleichem Grade erregt werden, z. B. Jodkaliumlösung, so findet man, in gleicher Uebereinstimmung mit der Theorie, den positiven Pol der Platin-Eisenkette an dem minder negativ erregten Platin, ihren negativen Pol dagegen an dem stärker negativ erregten Eisen, wie es durch die Fig. 10 veranschaulicht wird. In den beiden in Rede

det sich die hier gegebene Darstellung, streng genommen, auf unsere Unfähigkeit, die durch den einfachen Contact heterogener Körper entwickelte elektrische Spannung in ihrem ursprünglichen Zustande, ohne Condensation, wahrzunehmen; besäßen wir dazu geeignete Mittel, so müsste sich uns unfehlbar die in jedem Theile der Kette vorhandene freie Spannung direct, ohne ableitende Berührung der anderen Theile, zu erkennen geben.

stehenden Fällen ist die Grösse der bei ableitender Berührung des einen Metalls am andern hervortretenden entgegengesetzten Spannung dem Unterschiede der Spannungen beider Metalle gegen die Flüssigkeit gleich.

Es ist nicht schwierig, von dieser Polaritätsvertheilung in denjenigen ungeschlossenen Ketten, deren beide Metalle durch die angewandte Flüssigkeit *gleichartig* erregt werden, eine befriedigende Erklärung zu geben. Erinert man sich nämlich, dass jeder elektrische Leiter die verschiedensten elektrischen Bewegungen, selbst entgegengesetzte, zu *gleicher Zeit* fortzuleiten fähig ist, so begreift man, dass, wenn z. B. in unserer mit salpetersaurer Silberlösung zusammengesetzten Platin-Eisenkette das Eisen ableitend berührt wird, nicht nur die durch den Contact desselben mit der Lösung an ihm entwickelte *positive*, sondern auch die durch den Contact des Platins mit der Lösung in dieser entwickelte *negative* Elektrizität der gebotenen Ableitung folgen, und dass ebenso nicht nur die *positive* Elektrizität des Platins, sondern auch die durch den Contact der Lösung mit dem Eisen in jener entwickelte *negative* Elektrizität in den mit dem Platin in Verbindung gebrachten Condensator übergehen müssen. Da nun im vorliegenden Falle die letztere die überwiegende ist, so wird der Condensator sich mit *negativer* Elektrizität laden, das Platin demnach als der negative Pol der offenen Kette erscheinen. Aus demselben Grunde wird der Condensator, bei ableitender Berührung des Platins, vom Eisen durch die positive Differenz der an diesem durch seinen Contact mit der Flüssigkeit hervorgerufenen positiven und der an der letzteren durch ihren Contact mit dem Platin entwickelten negativen Spannung geladen. Offenbar findet dieselbe Erklärungsweise auch auf den andern Fall, wenn beide Metalle durch den flüssigen Leiter der Kette ungleich stark negativ elektrisch erregt werden, nur im umgekehrten Sinne, Anwendung, so dass alsdann das am schwächsten negativ erregte Metall bei ab-

leitender Berührung des andern positive Elektricität an den Condensator abgeben wird. Da übrigens die vorausgesetzte Elektricitätsverbreitung ohne Zweifel auch schon in der *isolirten* offenen Kette vor sich geht, so muss auch in ihr die erörterte Polaritätsvertheilung bereits vorhanden sein, nur freilich mit einer ohne Condensator nicht wahrnehmbaren Intensität.

Setzen wir endlich unsere Platin-Eisenkette mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung zusammen, welche das Platin positiv, das Eisen negativ erregt, so entspricht die Fig. 14. der in diesem Falle in der Kette vorhandenen Elektricitätsvertheilung, indem *ab* die positive Spannung des Platins gegen die Flüssigkeit und *cd* die negative Spannung des Eisens gegen dieselbe vorstellt. Je nachdem nun die Flüssigkeit, oder das Eisen, oder das Platin ableitend berührt wird, bekommt die Abscissenlinie die Lage *AB*, oder die Lage *A'B'*, oder die Lage *A''B''*, und daraus ergibt sich die Grösse und die Art der an den unberührten Theilen der Kette zum Vorschein kommenden Spannung. Im gegenwärtigen Falle ist hiernach die Grösse der bei einer ableitenden Berührung des einen Metalls am andern sich kund gebenden Spannung der Summe der Spannungen beider Metalle gegen die Flüssigkeit gleich.

Hätten wir nun ein Mittel, die beiden Pole unserer Platin-Eisenkette leitend mit einander zu verbinden, ohne dass durch die Berührung des dazu gebrauchten Leiters mit den beiden Metallen eine neue Elektricitätsentwicklung veranlasst würde, so liesse sich die Grösse des aus der Contactwirkung zwischen den Metallen und der Flüssigkeit entspringenden elektrischen Stromes durch Hülfe eines in den Leitungsbogen eingeschalteten Multipliers numerisch bestimmen, und mit der Grösse des unter der Mitwirkung des Contacts der beiden Metalle entstehenden Stromes der vollständigen geschlossenen Kette vergleichen. Ein solches die galvanisch elektrische Bewegung bloss fortleitendes Mittel besitzen wir

aber leider nicht, und wir sind daher gezwungen, andere Wege einzuschlagen, um zu einer Beurtheilung des Beitrags zu gelangen, welchen der Metallcontact zu dem resultirenden Strom der Kette liefert.

Die allgemeinere Frage, welche von den beiden in der Kette vorhandenen Erregungsursachen, ob der Contact der beiden Metalle oder ob der Contact dieser Metalle mit der Flüssigkeit die überwiegende Wirkung erzeuge und demgemäss die Richtung des resultirenden elektrischen Stromes bestimme, ist in vielen Fällen mit Sicherheit durch den Versuch zu beantworten. Unsere Platin-Eisenkette kann dafür als ein bezeichnendes Beispiel dienen. Ich habe zu ihrer Zusammensetzung ausser der salpetersauren Silberlösung und schwefelsauren Eisenlösung auch noch Aetzkallilösung und Jodkaliumlösung angewandt, und mit diesen vier Flüssigkeiten folgende Resultate erhalten:

Flüssiger Leiter:

- 1) Salpetersaure Silberlösung. Beide Metalle gegen die Lösung stark positiv, das Eisen am stärksten, daher der positive Pol der offenen Kette am Eisen; in der geschlossenen Kette ein kräftiger vom Eisen in die Lösung gehender Strom.
- 2) Jodkaliumlösung. Beide Metalle gegen die Lösung negativ, das Eisen am stärksten, daher der positive Pol der offenen Kette am Platin; in der geschlossenen ein nicht unkräftiger vom Eisen zur Lösung gehender Strom.
- 3) Aetzkallilösung. Beide Metalle negativ gegen die Lösung, das Platin am stärksten, daher der positive Pol der offenen Kette am Eisen; in der geschlossenen ein kräftiger vom Eisen zur Lösung gehender Strom.
- 4) Schwefelsaure Eisenoxydlösung. Das Eisen negativ, das Platin positiv gegen die Lösung, daher der positive Pol der offenen Kette am Platin; in der ge-

geschlossen ein sehr kräftiger vom Eisen zur Lösung gehender Strom.

In allen diesen Fällen besass der Strom der geschlossenen Kette die nämliche, und zwar die der Contactwirkung zwischen Eisen und Platin entsprechende Richtung. In den Versuchen 2 und 4 war auch bei der offenen Kette die Vertheilung der Polarität eine solche, dass daraus beim Schluss der Kette ein gleichlaufender Strom entspringen musste; in den Versuchen 1 und 3 dagegen musste die umgekehrte Polaritätsvertheilung der offenen Kette in der geschlossenen einen dem beobachteten entgegengesetzten Strom erzeugen.

Durch diese Thatsachen wird daher unwidersprechlich bewiesen, nicht nur dass eine Elektricitätsentwicklung überhaupt durch den Contact von Eisen und Platin veranlasst wird, sondern auch dass diese die durch die Berührung dieser beiden Metalle mit salpetersaurer Silberlösung und mit Aetzkallilösung hervorgerufene und in entgegengesetzter Richtung wirkende Elektricitätsentwicklung an Stärke bedeutend übertrifft. Dieses Uebergewicht des Metallcontacts gegen den Contact der Metalle mit dem flüssigen Leiter ist indess, wenn gleich als das normale, doch nicht als ein ganz allgemeines Gesetz zu betrachten; vielmehr giebt es Fälle, in denen sich gerade das Umgekehrte, nämlich ein Uebergewicht des Contacts der Metalle mit dem flüssigen Leiter, durch die Richtung des Stroms der geschlossenen Kette unzweideutig zu erkennen giebt. Sehr bemerkenswerth ist in dieser Beziehung das Verhalten einer Kupfer-Wismuth-Kette je nach der Beschaffenheit des zu ihrer Zusammensetzung benutzten flüssigen Leiters. Besteht dieser aus einer diluirten Aetzkallilösung, so zeigt sich in der geschlossenen Kette eine vom Wismuth zur Lösung gehende Stromesrichtung, der Contactwirkung zwischen dem Wismuth und Kupfer entsprechend. Wird die Polarität der geöffneten Kette am Elektroskop untersucht, so findet sich der positive Pol derselben am Kupfer, der ne-

gative am Wismuth, und diese Polaritätsvertheilung verstärkt also in der geschlossenen Kette, durch ihre gleiche Richtung, die Contactwirkung zwischen beiden Metallen. Besteht dagegen der flüssige Leiter aus diluirter Salzsäure, und giesst man diese erst, nachdem die beiden Metalle mittelst des Multipliers mit einander verbunden worden, zu diesen hinzu, so sieht man die Magnethadel zwar anfangs nach der einer vom Wismuth zur Flüssigkeit gehenden Stromesrichtung entsprechenden Seite hin kräftig ausweichen; aber diese Ablenkung geht sehr bald auf die entgegengesetzte Seite über, und bleibt sodann dauernd auf dieser *). Untersucht man nun die Polarität der geöffneten Kette, so findet sich der positive Pol derselben jetzt am Wismuth, der negative am Kupfer, entsprechend der zuletzt beobachteten constanten Stromesrichtung in der geschlossenen Kette. Da nun die Contactwirkung zwischen beiden Metallen einen Strom von entgegengesetzter Richtung hervorzubringen strebt, so ist klar, dass dieselbe im vorliegenden Falle von der Contactwirkung zwischen der Flüssigkeit und dem Wismuth überwogen wird.

Wendet man zu dem in Rede stehenden Versuch statt der Salzsäure diluirte Schwefelsäure an, so ist der Erfolg ein ganz ähnlicher.

Um sich von der Richtigkeit dessen, was ich so eben vorgetragen habe, vollständig zu überzeugen, darf man nur die Elektrizitätsvertheilung in der *geschlossenen* Kupfer-Wismuthkette in ihrer zwiefachen Zusammense-

*) Diese Umkehrung der Stromesrichtung ist, wie Versuche mich belehrt haben, die Folge einer chemischen Veränderung der benähten Oberfläche des Kupfers durch die Salzsäure. Als ich nämlich dasselbe aus der Säure herausnahm, sorgfältig reinigte und dann wieder an seine Stelle setzte, erfolgte anfänglich wieder die normale Ablenkung, was nicht der Fall war, wenn eine solche Reinigung mit dem Wismuth vorgenommen wurde.

tzung elektroskopisch untersuchen *). Ich fand bei einer solchen Untersuchung Folgendes. Enthielt die Kette diluirte Salzsäure als flüssigen Leiter, so zeigte sich bei ableitender Berührung der Flüssigkeit, die Kette mochte geschlossen oder offen sein, das Wismuth ziemlich stark, das Kupfer sehr schwach positiv elektrisch; bei ableitender Berührung des Kupfers fand sich das Wismuth ebenfalls positiv, das Kupfer aber bei ableitender Berührung des Wismuths negativ elektrisch. Von allen Spannungen war die positive des Wismuths gegen die Flüssigkeit am Elektroskop als die stärkste zu erkennen; sie bestimmte daher auch die Richtung des resultirenden Stroms der Kette. Enthielt dieselbe diluirte Aetzkallilösung als flüssigen Leiter, so zeigten sich in ihrem offenen Zustande beide Metalle, bei ableitender Berührung der Flüssigkeit, negativ elektrisch, das Wismuth am stärksten; war die Kette geschlossen, so fand sich bei ableitender Berührung des Wismuths das Kupfer negativ, bei ableitender Berührung des Kupfers das Wismuth positiv elektrisch; bei ableitender Berührung der Flüssigkeit zeigte sich das Kupfer, wie vorhin, negativ, das Wismuth dagegen 0 oder vielleicht sogar unmerklich positiv elektrisch. Dieses letzte Resultat könnte auffallend erscheinen, da man erwarten möchte, auch in der geschlossenen Kette, wie in der offenen, am Wismuth bei ableitender Berührung der Flüssigkeit negative Elektrizität finden zu müssen. Indessen ist es nicht schwierig, über das Resultat der Beobachtung auf dem von Ohm vorgezeichneten Wege Rechenschaft zu geben. Versu-

*) Schon früher hat Ohm (Schweigger's Jahrbuch 1831; 3, 1.) solche elektroskopische Versuche an geschlossenen Ketten mit Erfolg ausgeführt, und dadurch das Irrige der im neuen Gehler'schen Wörterbuche (G. 698.) enthaltene Behauptung, dass in einer wirksam geschlossenen galvanischen Kette die elektrische Spannung völlig verschwunden sei, bewiesen.

chen wir nämlich, den elektrischen Vertheilungszustand der mit Aetzkallilösung zusammengesetzten geschlossenen Kupfer-Wismuthkette graphisch darzustellen, so werden wir eine der Fig. 15 im Wesentlichen ähnliche Vertheilungsfigur erhalten, in welcher ab die positive Spannung des Wismuths W gegen das Kupfer K , cd die negative Spannung desselben Metalls gegen die Flüssigkeit F , und ef die ebenfalls negative Spannung des Kupfers gegen die Flüssigkeit vorstellt. Berührt man nun den flüssigen Leiter ungefähr in seiner Mitte ableitend, so zeigt die Durchschnittslinie $A'B'$, dass am Wismuth nur eine kaum wahrnehmbare freie Spannung vorhanden sein kann. Diese Darstellung ist indessen noch unvollständig. Da nämlich der Strom der geschlossenen Kette auf beide Metalle polarisirend wirkt, so muss, dem Gesetze dieser Polarisirung zufolge, im vorliegenden Falle das Wismuth dadurch an Negativität gegen die Flüssigkeit abnehmen und am Ende sogar in Positivität übergehen; mit dem Kupfer wird sich dagegen das Umgekehrte ereignen, seine Negativität gegen die Flüssigkeit muss durch die Wirkung des Stromes der geschlossenen Kette zunehmen. Alle diese Verhältnisse habe ich in mehreren Versuchen mit geschlossenen Ketten, die aus verschiedenartigen Elementen zusammengesetzt waren, vollkommen deutlich erkannt, und kann daher solche Versuche allen denen, die sich für den vorliegenden Gegenstand specieller interessiren, als sehr lehrreich und anziehend empfehlen.

Ich wende mich jetzt noch einmal zu den galvanischen Ketten, die aus vier wesentlich wirksamen heterogenen Elementen, und zwar aus zwei heterogenen Metallen und zwei heterogenen Flüssigkeiten zusammengesetzt sind. Combinirt man diese Elemente (abweichend von unserer früher gemachten Anordnung) so mit einander, dass die beiden heterogenen Flüssigkeiten durch eine indifferente Leitflüssigkeit mit einander communiciren, die beiden Metalle dagegen, während jedes

für sich nur mit einer jener Flüssigkeiten in Berührung kommt, mit einander durch den Multiplicator verbunden sind, so bietet eine solche Einrichtung Gelegenheit zu sehr interessanten Beobachtungen über die relative Stärke der an den verschiedenen Berührungsstellen statt findenden Elektricitätsentwickelungen dar. Ich habe zu dieser Art von Versuchen die folgende sehr einfache Vorrichtung benutzt. In einem Brettchen *A*, Fig. 16, befinden sich vier gleich weit von einander abstehende Durchbohrungen, in welche 7 Centimeter lange und 7 bis 8 Millimeter weite Glasröhren so eingeschoben werden, dass sie nach oben nur wenig vorstehen. Diese Glasröhren werden unten durch Markpfropfen geschlossen und dann in ein die erwähnte Leitflüssigkeit (in meinen Versuchen eine höchst diluirte Salpeterlösung) enthaltendes Glasgefäß gesenkt, auf dessen Rande das Brettchen *A* zu ruhen kommt. Hierauf werden zwei von den Glasröhren mit der einen, die andern beiden mit der andern wirksamen Flüssigkeit so weit, dass die vorhandenen fünf Flüssigkeitsoberflächen sich einigermassen in gleichem Niveau befinden, gefüllt und sodann von jedem Metalle zwei gleichgeformte, oben rechtwinklich umgebogene Streifen in die Glasröhren so eingesetzt, dass sich in jeder der beiden heterogenen Flüssigkeiten ein Streifen desselben Metalls befindet. Aus diesen Elementen lassen sich nun mittelst des Multiplicators sechs verschiedene galvanische Combinationen, nämlich:

- zwei viergliedrige Ketten, aus einem Metall und zwei durch die Leitflüssigkeit getrennten wirksamen heterogenen Flüssigkeiten bestehend,
- zwei fünfgliedrige Ketten, aus zwei heterogenen Metallen und zwei durch die Leitflüssigkeit getrennten Parthien einer und derselben wirksamen Flüssigkeit bestehend,
- zwei fünfgliedrige Ketten, aus zwei heterogenen Metallen und zwei heterogenen auch durch die Leit-

flüssigkeit getrennten wirksamen Flüssigkeiten bestehend,

herstellen, und deren Wirkungen, wie sie sich in den Ablenkungen der Multiplicatornadel aussprechen, mit einander vergleichen. Die ersten zwei von diesen Combinationen sind im Vorigen bereits ausführlicher besprochen worden; wir haben es daher jetzt noch mit den vier übrigen zu thun. Wählen wir nun für die letzten beiden Combinationen zu den dabei in Anwendung kommenden zwei heterogenen Flüssigkeiten eine positiv und eine negativ die beiden Metalle erregende, und verbinden, in zwei auf einander folgenden Versuchen, die Metalle so mit einander, dass die Berührungen derselben mit den Flüssigkeiten im zweiten Versuche die umgekehrten von denen im ersten Versuche sind, so wird die Wirkung des Metallcontacts durch die Wirkung des Contacts der Metalle mit den Flüssigkeiten in dem einen Falle verstärkt, in dem andern jedenfalls vermindert, und, wie die Versuche zeigen, nicht selten überwogen. Zur Vergleichung mit den so erhaltenen Resultaten dienen sodann die Ergebnisse der zuvor mit den mittleren der genannten Combinationen angestellten Versuche. In den folgenden Angaben einiger solcher Versuchsergebnisse ist der Kürze wegen die Leitflüssigkeit mit einem *L* bezeichnet worden und die positiven Zeichen der Ablenkungen beziehen sich auf eine von der Linken zur Rechten gehende Stromesrichtung.

		Constante Ablenkungen	
1.	Zink, Jodkaliumlösung.	<i>L</i> , Jodkaliumlösung, Zinn	+67°.
	„ chromsaure Kalilösung,	„ chroms. Kalilösung, „	+43°.
	„ Jodkaliumlösung,	„ „ „ „	+68°.
	„ chromsaure Kalilösung,	„ Jodkaliumlösung, „	+44°.
2.	Zink, Jodkaliumlösung,	<i>L</i> , Jodkaliumlösung, Wismuth	+73°.
	„ chromsaure Kalilösung,	„ chroms. Kalilösung, „	+55°.
	„ Jodkaliumlösung,	„ „ „ „	+75°.
	„ chromsaure Kalilösung,	„ Jodkaliumlösung, „	+37°.

Constante
Ablenkungen

3.	{	Zink, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Antimon	+72°.
		» chromsaure Kalilösung, » chroms. Kalilösung, »	+36°.
		» Jodkaliumlösung, » , » , »	+76°.
		» chromsaure Kalilösung, » Jodkaliumlösung, »	+26°.

4.	{	Kupfer, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Platin	+20°.
		» chromsaure Kalilösung, » chroms. Kalilösung, »	+ 8°.
		» Jodkaliumlösung, » , » , »	+35°.
		» chromsaure Kalilösung, » Jodkaliumlösung, »	0°.

5.	{	Kupfer, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Platin	+20°.
		» schwefels.Eisenlösung*), » schwefels.Eisenlös., »	+56°.
		» Jodkaliumlösung, » , » , »	+69°.
		» schwefels. Eisenlösung, » Jodkaliumlösung, »	-1/4°.

6.	{	Zinn, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Wismuth	+ 7°.
		» chromsaure Kalilösung, » chroms. Kalilösung, »	+20°.
		» Jodkaliumlösung, » , » , »	+19°.
		» chromsaure Kalilösung, » Jodkaliumlösung, »	-1/2°.

7.	{	Zinn, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Antimon	+ 7°.
		» chromsaure Kalilösung, » chroms. Kalilösung, »	+ 8°.
		» Jodkaliumlösung, » , » , »	+13°.
		» chromsaure Kalilösung, » Jodkaliumlösung, »	- 1°.

8.	{	Kupfer, Aetzkaliölösung, L, Aetzkaliölösung, Platin	+14°.
		» , Zinnchloridlösung, » Zinnchloridlösung; »	+48°.
		» , Aetzkaliölösung, » , » , »	+35°.
		» , Zinnchloridlösung, » Aetzkaliölösung, »	- 2°.

9.	{	Eisen, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Platin	+48°.
		» chromsaure Kalilösung, » chroms. Kalilösung, »	+ 6°.
		» Jodkaliumlösung, » , » , »	+50°.
		» chromsaure Kalilösung, » Jodkaliumlösung, »	- 2°.

*) Eisenoxyd - Lösung.

Constante
Ablenkungen

10.	{	Eisen, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Kupfer	+48°.
		„ chromsaure Kalilösung, „ chroms. Kalilösung, „	+½°.
		„ Jodkaliumlösung, „ „ „ „	+45°.
		„ chromsaure Kalilösung, „ Jodkaliumlösung, „	-48°.

11.	{	Silber, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Platin	+20°.
		„ schwefels. Eisenlösung, „ schwefels. Eisenlös., „	+1°.
		„ Jodkaliumlösung, „ „ „ „	+72°.
		„ schwefels. Eisenlösung, „ Jodkaliumlösung, „	-45°.

12.	{	Kupfer, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Silber	+7°.
		„ schwefels. Eisenlösung, „ schwefels. Eisenlös., „	+63°.
		„ Jodkaliumlösung, „ „ „ „	+73°.
		„ schwefels. Eisenlösung, „ Jodkaliumlösung, „	-65°.

13.	{	Eisen, Jodkaliumlösung, L, Jodkaliumlösung, Silber	+43°.
		„ salpeters. Silberlösung, „ salpeters. Silberlös., „	+29°.
		„ Jodkaliumlösung, „ 0 „ „	+90°.
		„ salpeters Silberlösung, „ Jodkaliumlösung, „	-51°.

Diese Ergebnisse geben zu folgenden Bemerkungen Veranlassung. Betrachten wir zunächst die erste, zweite und dritte Versuchsreihe, so sehen wir an den aufgezeichneten Ablenkungen der Multipliatornadel, dass die Lösung des chromsauren Kali's (wie auch frühere Versuche *) es mir bereits gezeigt hatten) ein sehr geringes elektrisches Leitvermögen besitzt, da jene Ablenkungen sonst, bei der Gegenwart des elektromotorisch so kräftig wirkenden Zinks, ungleich bedeutender hätten ausfallen müssen. Dieses geringe, gegen das der Jodkaliumlösung zurückstehende Leitungsvermögen der chromsauren Kalilösung musste bei der Anordnung des dritten Versuchs in jeder dieser drei Reihen auf die cr-

*) P. A. 46, 589.

folgenden Ablenkungen unfehlbar von Einfluss sein. Dennoch übertreffen diese Ablenkungen die in den ersten Versuchen jener Reihen beobachteten, was nur eine Folge davon sein kann, dass bei jener Anordnung, den im Vorigen enthaltenen Thatsachen gemäss, die Wirkung des Metallcontacts durch die in gleichem Sinne wirkende elektromotorische Action zwischen den Metallen und den beiden Flüssigkeiten verstärkt wurde. Bestätigt wird dieses augenscheinlich durch die in den vierten Versuchen der genannten Reihen erfolgten Ablenkungen, welche eine sehr beträchtliche Abnahme zeigen, als Folge davon, dass bei der Anordnung der letzteren Versuche die elektromotorische Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle der Contactwirkung zwischen den Metallen entgegengesetzt war.

In der vierten Versuchsreihe, bei welcher zwei Metalle von geringerer elektromotorischer Differenz in Anwendung gebracht worden, zeigt sich der beziehungsweise verstärkende und schwächende Einfluss der Flüssigkeiten auf die resultirende Kettenwirkung bereits bedeutender. Nimmt man aus den Ablenkungen in den ersten beiden Versuchen das Mittel, 14° , so beträgt die Verstärkung der Wirkung im dritten Versuche 21° und die Schwächung derselben im vierten Versuche 14° ; jene steigert die Ablenkung um ihren anderthalbfachen Betrag, diese vernichtet sie ganz. Es darf hierbei freilich nicht übersehen werden, dass die Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle in den beiden ersten Versuchen sich nicht ganz durch ihre einander entgegengesetzte Richtung aufhebt, da die Metalle durch sie nicht völlig gleich stark erregt werden. Der Einfluss dieser Ungleichheit kann jedoch im vorliegenden Falle nur sehr unerheblich gewesen sein.

Es wird überflüssig sein, alle mitgetheilten Versuchsreihen so im Einzelnen zu discutiren, wie es so eben mit den vier ersten geschehen ist. Das Resultat ist bei allen im Wesentlichen dasselbe, nur dass es in

den späteren Versuchen noch ungleich bedeutender hervortritt, indem, wie die beobachteten Ablenkungen zeigen, die dem Metallcontact entgegengesetzte elektromotorische Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle eine völlige Umkehrung des in der Kette kreisenden Stromes zu bewirken vermochte. Am auffallendsten tritt die Einwirkung der Flüssigkeiten in der elften, zwölften und dreizehnten Versuchsreihe hervor, in welchen die Vergrößerungen und Verminderungen der Ablenkungen, gegen das Mittel derselben in den je zwei ersten Versuchen dieser Reihen, beziehungsweise $61\frac{1}{2}^{\circ}$ und $55\frac{1}{2}^{\circ}$, 38° und 100° , 54° und 87° betrugen.

Den in Rede stehenden Versuchen lässt sich noch die Einrichtung geben, dass das Verhältniss der Wirkung des Metallcontacts zu der Wirkung des Contacts von Metall und Flüssigkeit besonders deutlich hervortritt. Diese Einrichtung besteht darin, dass man das negative Metall in die elektromotorisch unwirksame Leitflüssigkeit, das positive Metall hingegen in eine dasselbe positiv erregende Flüssigkeit, namentlich chromsaure Kalilösung, einsenkt, so dass also diese letztere Action allein dem Metallcontact entgegenwirkt. Auf diese Weise habe ich folgende Resultate erhalten:

Ablenkungen

Zink, chroms. Kalilösung, höchst diluirte Salpeterlös., Platin	+55°.
Zinn, „ „ „ „ „ „	+22°.
Antimon, „ „ „ „ „ „	+23°.
Eisen, „ „ „ „ „ „	+ 1°.
Kupfer, „ „ „ „ „ „	0°.
Silber, „ „ „ „ „ „	- $\frac{1}{4}^{\circ}$.
Platin, „ „ „ „ „ „	- sark.

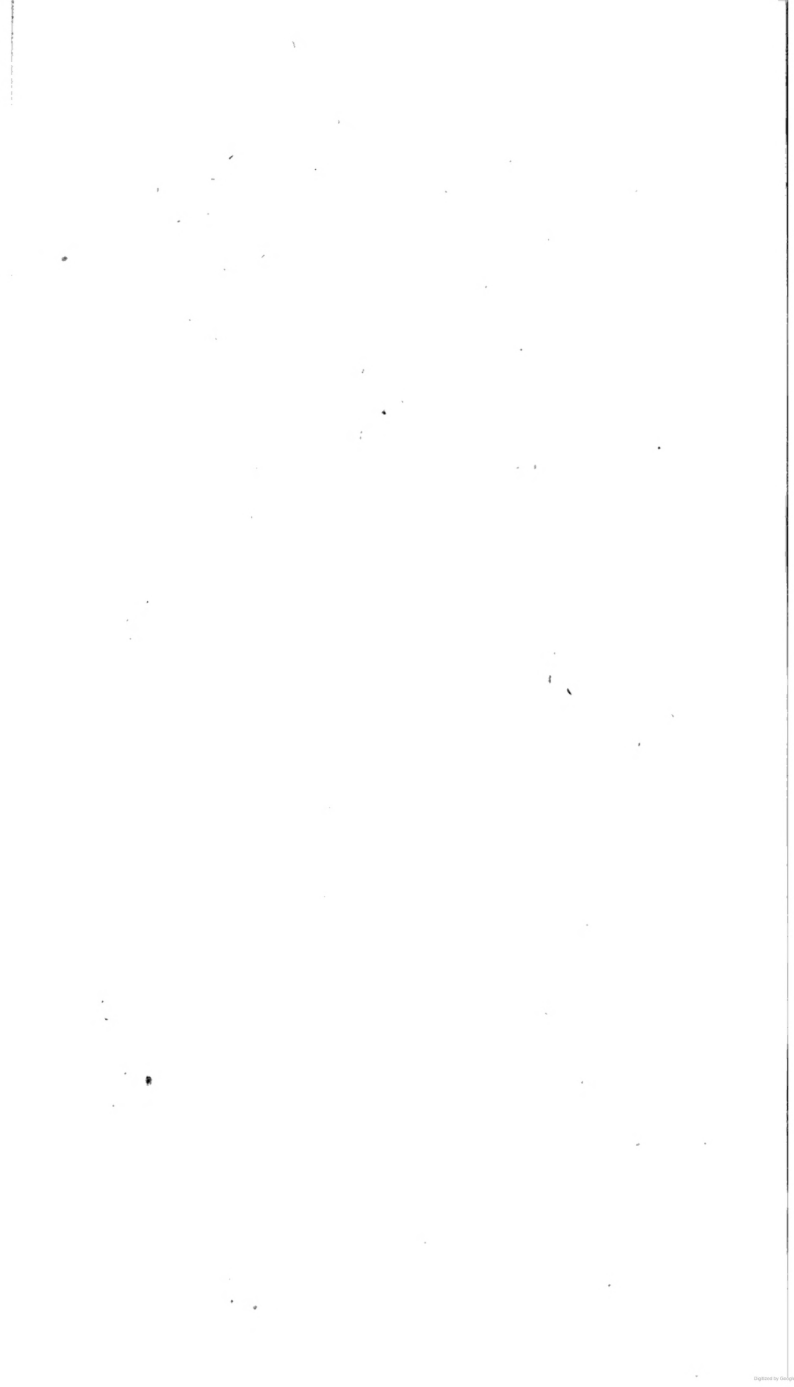
Man erkennt deutlich aus diesen Angaben, wie mit der Abnahme der elektromotorischen Differenz der einander berührenden Metalle die positiv erregende Wirkung der chromsauren Kalilösung auf das positive Metall an Einfluss auf die resultirende Kettenwirkung gewinnt,

bis sie zuletzt, wenn jene Differenz null wird, d. h. wenn die Heterogenität der Metalle aufhört, als einziges merklich wirksames Moment in der Kette, in ihrer ganzen Stärke zum Vorschein kommt. In meinem Versuche kam es dabei indess zu keiner Ablenkung von einiger Dauer.

Ich halte es für nöthig, bei dieser Gelegenheit eine Bemerkung über die im Vorigen oft von mir angewendete Bezeichnung »constante Ablenkungen« zu machen. Ich habe nämlich darunter im Allgemeinen solche Ablenkungen der Multiplicatornadel verstanden, bei welchen dieselbe auf einige Zeit, oft war diese freilich sehr kurz, zur Ruhe kam. Mir sind übrigens bei meinen zahlreichen Versuchen auch manche Fälle vorgekommen, in denen diese Ablenkungen wohl Tage lang beinahe unverändert blieben. Einen Fall von einer sehr langsamen Abnahme der Kettenwirkung bietet unter andern die S. 21 besprochene Combination dar, welche, auch wenn sie mehrere Tage lang durch den Multiplicator zur Kette geschlossen blieb, nur eine geringe Wirkungsabnahme zeigte. Eine grosse Constanz und zugleich eine beträchtliche Stärke der Wirkung dürfte man vermuthlich erhalten, wenn man die beiden Platinstreifen beziehungsweise mit chemisch reiner concentrirter Aetzkalklösung und chemisch reiner mässig concentrirter Schwefelsäure in Berührung brächte, und diese Flüssigkeiten, vermittelt einer Vertheilung derselben in ein System von Zellen mit permeablen Scheidewänden, so mit einander communiciren liesse, dass die an ihrer innersten Begränzung eintretende chemische Action und darauf folgende elektrische Zersetzung erst nach längerer Zeit auf die beiden Platinstreifen elektromotorisch einzuwirken vermöchte. Statt der Schwefelsäure würde man ohne Zweifel auch mit Vortheil die dickflüssige, ebenfalls kräftig positiv erregende Eisenchloridlösung anwenden können.

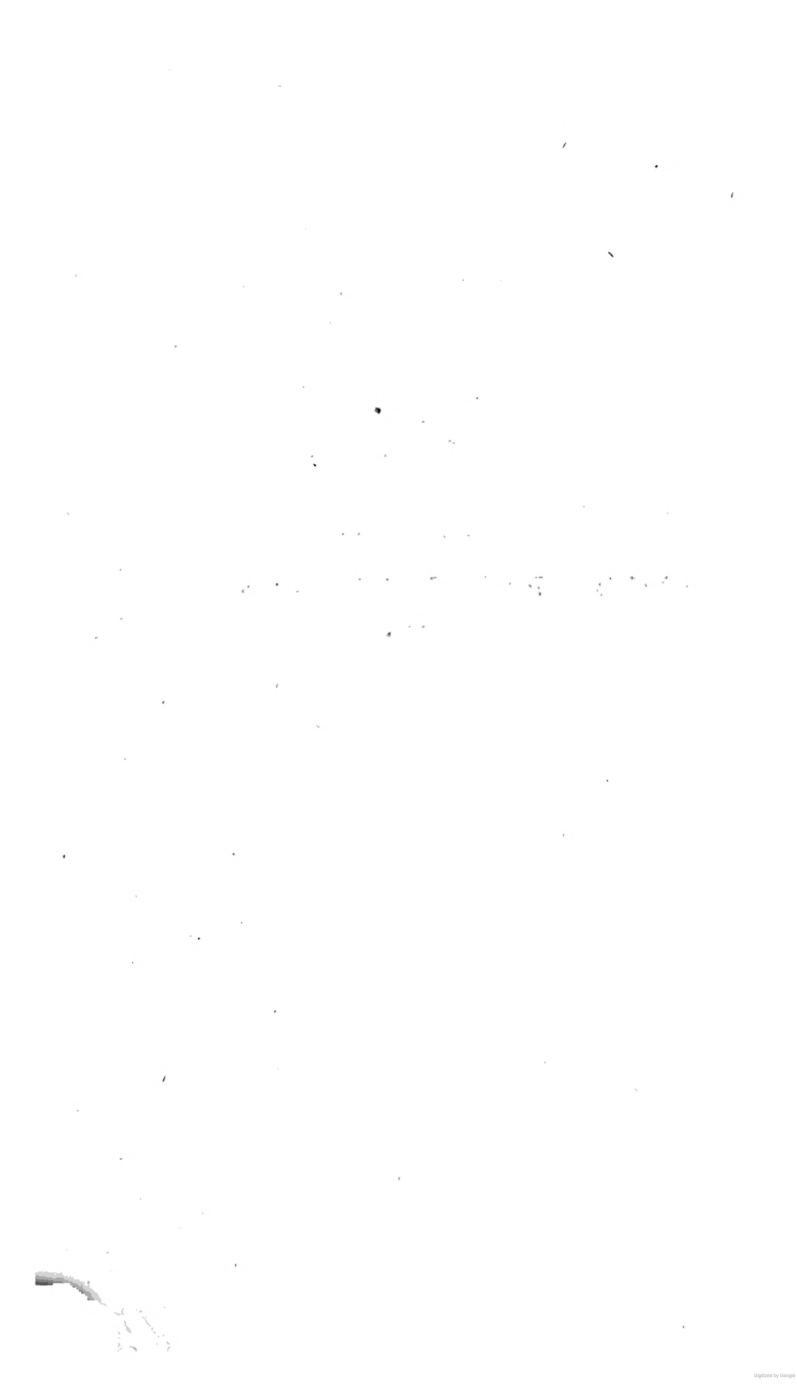
Eine andere Bemerkung noch, die nicht überflüssig sein dürfte, betrifft die bei der Deutung meiner Versu-

che ganz unberücksichtigt gebliebenen elektromotorischen Kräfte der verschiedentlich angewendeten Leitflüssigkeiten. Nach dem jedoch, was ich am Schlusse des vorigen Abschnitts ausgeführt habe, würden sich dieselben auf eine etwaige elektromotorische Kraft des Wassers reduciren. Wenn man aber die Gesammtheit der mitgetheilten Versuchsergebnisse überblickt, und die gezogenen Folgerungen damit stets in Uebereinstimmung findet, so wird man, auch abgesehen von den später zu entwickelnden theoretischen Gründen, dem fraglichen Moment sicherlich keine merkliche Wirksamkeit zugestehen können.



III.

Ueber die
**elektrische Polarisirung der
Metalle.**



III.

Ueber die

elektrische Polarisirung der Metalle.

Bei der Deutung der in meinem Aufsatze über die elektrische Polarisirung der Metalle*) beschriebenen Versuche bin ich von der Ansicht ausgegangen, dass metallisch verbundene Platindrähte, deren Enden sich in heterogenen einander berührenden Flüssigkeiten eingetaucht befinden, keine andere Function ausüben, als die zwischen den Flüssigkeiten erregte Elektrizität fortzuleiten. Derselben Ansicht folgt Schönbein bei der Erörterung seiner noch vor den meinigen bekannt gewordenen höchst werthvollen Versuche über diesen Gegenstand **).

Durch den ganzen Inhalt der beiden vorigen Abschnitte dieser Abhandlung glaube ich nun aber den Beweis geliefert zu haben, dass nicht die gegenseitige Berührung der Flüssigkeiten, sondern vielmehr die Berührung der Platindrähte mit denselben zum weit überwiegend grössten Theile die in solchen hydroelektrischen

*) P. A. 47, 431.

**) Daselbst 47, 101.

Combinationen zum Vorschein kommenden elektrischen Ströme erzeugt. Es ist daher jetzt nothwendig, die elektrische Polarisirung der Metalle aufs Neue vorzunehmen und nach den gewonnenen Grundsätzen gründlich zu erörtern. Um meine Leser der Störung des Nachschlagens zu überheben, will ich hier das Wesentlichste aus Schönbein's und meinen vorhin erwähnten Versuchen einschalten.

In meinem Aufsatze habe ich zuerst gezeigt, dass Platindrähte, welche die Leitung eines elektrischen Stromes durch eine aus löslichen Elementen zusammengesetzte Salzlösung vermitteln, nach dem Aufhören dieses Stromes in dem geschlossen bleibenden Leitungsbogen einen secundären elektrischen Strom hervorrufen, dessen dem primären entgegengesetzte Richtung in allen Fällen eine solche ist, als wenn der den primären Strom in die Flüssigkeit leitende Draht nach dessen Aufhören mit der in der Salzlösung vorhandenen Säure, der andere ableitende Draht aber mit der darin enthaltenen Base, beide Elemente durch die Salzlösung getrennt, in Berührung stände. Zu besserem Verständniss der Sache will ich hier die Zusammenstellung meiner desfallsigen Versuche folgen lassen, in welcher durch die vorgesetzten Zeichen die Richtungen der Ströme angedeutet sind, welche einerseits in dem System der durch Platindrähte verbundenen, in der so eben bezeichneten Ordnung an einander gränzenden Flüssigkeiten, und andererseits in den Salzlösungen, durch welche der polarisirende Strom in der durch einen darüber gesetzten Pfeil bezeichneten Richtung hindurchgegangen ist, circuliren.

↑
→

Polarisirung der Platindrähte in

Flüssigkeiten:

+ Salpetersäure, Salpeterlösung, Aetzkalilösung —	+ Salpeterlösung —
+ Weinsäure, weinsaure Kalilösung, Aetzkalilösung —	+ weinsaure Kalilösung —
+ Schwefelsäure, schwefelsaure Kalilösung, Aetzkalilösung —	+ schwefelsaure Kalilösung —
+ Oxalsäure, oxalsäure Kalilösung, Aetzkalilösung —	+ oxalsäure Kalilösung —
+ Jodwasserstoffsäure, Jodkaliumlösung, Aetzkalilösung —	+ Jodkaliumlösung —
+ Salpetersäure, salpetersaure Kalklösung, Kalkwasser —	+ salpetersaure Kalklösung —
+ Schwefelsäure, Gypslösung, Kalkwasser —	+ Gypslösung —
+ Salpetersäure, salpetersaure Barytlösung, Barytwasser —	+ salpetersaure Barytlösung —
+ Salzsäure, Chlorbariumlösung, Barytwasser —	+ Chlorbariumlösung —
+ Salzsäure, Chlorammoniumlösung, Aetzammoniak —	+ Chlorammoniumlösung —

Die Uebereinstimmung der in dieser Tafel enthaltenen beiderlei Thatsachen ist, wie man sieht, vollständig. Da wir nun wissen, 1, dass Salzlösungen durch elektrische Ströme in der Weise wirklich zersetzt werden, dass das acide Princip derselben am zuleitenden, das basische Princip dagegen am ableitenden Drahte ausgeschieden wird; und 2, dass alle heterogenen leitend verbundenen Flüssigkeiten (oder gewiss wenigstens die allermeisten), wenn sie andererseits durch Platindrähte (überhaupt Metalldrähte) in Communication gebracht werden, durch ihre Berührung mit diesen elektrische Ströme hervorrufen, deren Richtung von der basischeren zur acideren Flüssigkeit geht, so muss man sich unfehlbar bewogen finden, die allgemeine Ursache der stets nur in Flüssigkeiten erfolgenden elektrischen Polarisirung der Metalle in der durch elektrische Ströme bewirkten Zersetzung der von denselben durchlaufenen Flüssigkeiten und in dem Anlagern der heterogenen Bestandtheile derselben an den Metallflächen, an denen sie ausgeschieden werden, zu suchen. Zwar lässt sich die Wirkung dieser Polarisirung nicht bei allen Flüssigkeiten auf die so eben dargelegte Weise nachbilden; aber ausser dem Gewicht der Analogie, welche für dieselbe Erscheinung unter allen Umständen eine gleiche Ursache anzunehmen nöthigt, wird diese Ansicht auch noch dadurch unterstützt, dass die Stärke der elektrischen Polarisirung mit der mehr oder minder leichten Zersetzbarkeit der angewandten Flüssigkeit, so wie mit der elektromotorischen Differenz ihrer Bestandtheile in einem unverkennbaren Zusammenhange steht (ich will nur an das Jodkalium und die Salzsäure erinnern *)), und dass die polarisch gemachten Metallflächen ihre Polarität sehr bald verlieren, wenn sie in der Flüssigkeit eingetaucht bleiben.

Da ich meine früheren Versuche vorzugsweise mit Maschinenelektricität angestellt hatte, so lag der Gedanke

*) P. A. 46, 589.

an Faraday's höchst sinnreiche Vorrichtung zur Sichtbarmachung schwacher elektrischer Zersetzungen, welche durch Ströme gemeiner Elektrizität bewirkt werden^{*)}), zu nahe, als dass ich es hätte unterlassen können, eben solche Zersetzungsversuche mit einigen verschiedenartigen Flüssigkeiten anzustellen. Ich habe zu dem Ende zwei auf einer Glasplatte dicht neben einander liegende Stückchen Lackmus- und Curcumäpapier mit der zu untersuchenden Flüssigkeit benässt, mit dem einen derselben die Spitze eines die Elektrizität zuleitenden, mit dem andern die Spitze eines dieselbe ableitenden dünnen Platindrahts in Berührung gebracht, und durch dieses System von Leitern den Strom meiner wenig kräftigen Cylindermaschine hindurchgeleitet. Als ich denselben auf solche Weise durch Lösungen von Kochsalz, Chlorbarium, salpetersaurem und essigsaurem Baryt, salpetersaurem, schwefelsaurem, oxalsaurem und weinsaurem Kali, schwefelsaurer Bittererde, salpetersaurem und schwefelsaurem Kalk, Cyaneisenkalium etc. in der Richtung hindurchgehen liess, dass derselbe vom Lackmuspapier zum Curcumäpapier übergehen musste, habe ich in allen Fällen das, was erwartet werden konnte, nämlich eine Röthung des Lackmuspapiers und Bräunung des Curcumäpapiers, oder auch, unter Umständen, nur eine von diesen beiden Färbungen eintreten sehen; diese beiden Färbungen bildeten immer kleine runde Flecken unter den die Papiere berührenden Drahtspitzen. Bei einer solchen partiellen Zersetzung von Jodkalium, der für solche Versuche bei weitem geeignetsten Substanz, bilden sich an den bezeichneten Stellen zwei dem ausgeschiedenen Jod und Kali entsprechende braune Flecken von einer übrigens verschiedenen Farbennüance. Wenn ich nun, nachdem solche Färbungen erzeugt worden waren, die freien Enden der beiden Platindrähte mit den Drahtenden meines Multiplikators verband, so

^{*)} P. A. 29, 291.

erfolgte stets eine deutliche, nicht selten eine bedeutende Ablenkung der Doppelnadel desselben in einer Richtung, welche das Dasein eines dem primären entgegengesetzten secundären, vom Curcumäpapier zum Lackmuspapier gehenden elektrischen Stromes zu erkennen gab; ja, dieselbe Ablenkung erfolgte auch dann, als ich die beiden Platindrähte, um eine elektrische Polarisirung derselben ganz unmöglich zu machen, mit ihren Spitzen die Reactionspapiere während des Durchgangs des elektrischen Stroms durch dieselben gar nicht berühren, sondern um etwa 1 Millimeter von denselben abstecken liess, und die Berührung erst nach der Verbindung ihrer freien Enden mit dem Multiplicator vollzog. Bei dieser Art den Versuch, dessen Detail ich in meiner Abhandlung nachzusehen bitten muss, anzustellen, geschieht, was ohne Zweifel sehr bemerkenswerth ist, die elektrische Zersetzung der Flüssigkeit, ohne dass dieselbe von heterogenen Leitern berührt wird, und die dabei gebrauchten Platindrähte nehmen, wovon ich mich auch direct überzeugt habe, in der That keine Polarität an.

Alle die angeführten Thatsachen stimmen daher dahin zusammen, die oben bezeichnete Ursache der elektrischen Polarisirung der Metalle in Flüssigkeiten als die wahre erkennen zu lassen. Eben dasselbe thun nun auch die Ergebnisse der schönen Versuche Schönbein's, deren wesentlichste die folgenden sind:

- 1) Werden Platindrähte, welche zur Zersetzung von reinem oder gesäuertem Wasser gedient haben, in einer Weingeistflamme bis zum Rothglühen erhitzt, so verlieren sie ihr elektromotorisches Vermögen, wie stark oder wie schwach dasselbe auch gewesen sein mag.
- 2) Wird ein positiv polarisirter Platindraht (d. h. ein solcher, der im Zersetzungsapparate den Strom aus der Flüssigkeit abgeleitet hat, dessen afficirter Theil sich also positiv gegen den übrigen verhält), in eine Atmosphäre von Chlor, Brom oder Sauerstoff ge-

bracht, so wird seine elektromotorische Kraft vernichtet.

- 3) Ein negativ polarisirter Platindraht verliert dagegen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas seine Polarität.
- 4) Ein unpolarisierter Platindraht, nur auf wenige Sekunden in Wasserstoffgas getaucht, erlangt dadurch alle Eigenschaften eines positiv polarisirten Drahtes.
- 5) Gold- und Silberdrähte erlangen im Wasserstoffgase kein elektromotorisches Vermögen.
- 6) Im Sauerstoffgase werden Platin-, Gold- und Silberdrähte nicht polarisch.
- 7) Platin-, Gold- und Silberdrähte, nur auf einen Augenblick in Chlor- oder Bromgas gebracht, werden dadurch negativ polarisirt.
- 8) Wird wasserstoffhaltiges mit nicht wasserstoffhaltigem gesäuerten Wasser einerseits durch eine poröse Scheidewand und andererseits durch Platindrähte verbunden, die mit den Enden des Multipliers in Berührung stehen, so entsteht ein elektrischer Strom, der von dem wasserstoffhaltigen Wasser zu dem anderen geht. Bestehen aber die beiden Verbindungsdrähte aus Gold oder Silber, so kommt kein elektrischer Strom zum Vorschein.
- 9) Bei der Combination von sauerstoffhaltigem Wasser mit anderem entsteht, die Verbindungsdrähte mögen von Platin, Gold oder Silber sein, kein elektrischer Strom.
- 10) Führt man den Versuch mit Chlor oder Brom, anstatt Wasserstoff, enthaltendem Wasser aus, so erhält man mit Platin-, Gold- und Silberdrähten elektrische Ströme in einer der vorigen entgegengesetzten Richtung.

Diese schönen Thatsachen setzen, wie mir scheint, die vorgetragene Ansicht über die elektrische Polarisierung der Metalle, wenigstens für das Platin, vollends ausser Zweifel, und ich glaube es daher als ausgemacht

anschen zu dürfen, dass die allgemeine Ursache derselben in der durch elektrische Ströme in elektrisch leitenden Flüssigkeiten, zu bewirkenden Zersetzung derselben, verbunden mit dem dabei erfolgenden polaren Auseinandertreten ihrer freiwerdenden Bestandtheile und deren Anlagern an den in den Flüssigkeiten befindlichen Metallflächen, bestehe. Wenn nun aber mit Hülfe solcher gestalt polarisirter Platindrähte secundäre elektrische Ströme hervorgerufen werden, so ist es, den in den vorigen Abschnitten enthaltenen Erfahrungen zufolge, wesentlich die elektrische Erregung dieser Platindrähte durch die an denselben haftenden heterogenen Flüssigkeitselemente, was als die eigentliche Ursache dieser elektrischen Ströme angesehen werden muss. Macht man daher Platindrähte z. B. in einer Salpeterlösung durch einen hindurchgeleiteten elektrischen Strom polarisch, so übt die während der Zersetzung der Lösung an dem Zuleitungsdrahte frei werdende Salpetersäure auf denselben eine positiv erregende Wirkung, das an dem Ableitungsdrahte frei werdende Kali aber auf diesen eine negativ erregende Wirkung aus, so dass, wenn in dem vorhandenen Leitungsbogen der ursprüngliche (polarisierende) Strom aufhört, ein secundärer entgegengesetzt gerichteter Strom darin zum Vorschein kommen, und so lange dauern muss, als noch etwas von den frei gewordenen Bestandtheilen der Salpeterlösung an den Platindrähten haftet. Dieses wird indessen keinesfalls von langer Dauer sein, da nicht nur die Lösung die ausgesonderten Bestandtheile in sich aufzunehmen strebt, sondern auch der secundäre Strom selbst auf die Platindrähte einen depolarisirenden Einfluss ausübt. So findet sich also die kurze Dauer der durch polarisirte Platindrähte zu erzeugenden elektrischen Ströme in völliger Uebereinstimmung mit der aufgestellten Theorie.

Was nun so eben vom Platin gesagt worden ist, gilt offenbar auch, wie meine im vorigen Abschnitte mitgetheilten Versuche erkennen lassen, für die übrigen

Metalle, nur dass nicht alle Métaile eine gleiche Empfänglichkeit für die Annahme einer elektrischen Polarität besitzen, welches letztere auch für Gold und Silber sehr bestimmt aus Schönbein's Versuchen hervorgeht. Es versteht sich dabei übrigens von selbst, dass chemische Veränderungen an den einem polarisirenden Strome ausgesetzten Metallflächen das gesetzmässige Auftreten der Polarität an denselben stören müssen, und davon sind namentlich Eisen und Zink, wie ich sogleich näher erörtern werde, auffallende Beispiele.

Schönbein's Versuche liefern die befriedigendsten Aufschlüsse über das Wesen der elektrischen Metallpolarisirung in solchen Flüssigkeiten, die kein zersetzbares Salz aufgelöst enthalten. Aus ihnen geht namentlich eine ausnehmend kräftige Wirksamkeit des an einem Platindrahte haftenden Wasserstoffs hervor*). Bei der elektrischen Zersetzung des Wassers wird dieser aber an dem negativen Poldraht in grosser Menge ausgeschieden, und demnach erscheint auch die in solchem Falle erfolgende kräftige Polarisirung von Platindrähten befriedigend erklärt. Die Versuche, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, lassen mich vermuthen, dass der Wasserstoff diejenige Substanz sei, welche von allen am meisten das Platin (so wie auch die übrigen Metalle) durch Berührung negativ elektrisch erregt. Nicht nur glaube ich diese Erregung elektroskopisch wahrgenommen zu haben, sondern ich habe auch gefunden, dass schon wenig zahlreiche Wasserstoffblasen, einem Platindraht zugeführt, hinreichen, denselben

*) Herr Schönbein bemüht sich, als Anhänger der chemischen Theorie des Galvanismus, die Ergebnisse seiner Versuche mit dieser in Einklang zu bringen. Dass ich dieselben im Sinne der Contacttheorie zu deuten unternehme, wird mir, da ich unabweislichen Gründen folge, von dem genannten ausgezeichneten Experimentator hoffentlich keinen Tadel zuziehen.

zu polarisiren. Es hat nichts Auffallendes, dass in Schönbein's Versuchen nur das Platin für eine elektrische Polarisirung durch Wasserstoff sich empfänglich zeigte, Gold und Silber dagegen nicht. Man darf sich, um diese Verschiedenheit begreiflich zu finden, nur an die hervorstechende Fähigkeit des Platins erinnern, das Wasserstoffgas in excessiver Menge an seiner Oberfläche zu verdichten, eine Fähigkeit, die kein anderes Metall in einem damit irgend zu vergleichenden Grade besitzt, und die bei der geringen Wasserstoffmenge, welche in Schönbein's Versuchen mit den angeführten Metallen in Berührung kam, vom bedeutendsten Einfluss sein musste. Demselben Umstande muss unfehlbar auch die Wirkungslosigkeit des Sauerstoffs in Schönbein's Versuchen zugeschrieben werden. Um über diesen Gegenstand mehr ins Reine zu kommen, habe ich einige darauf bezügliche Versuche mit dem Apparate Fig. 8. auf folgende Weise angestellt. Das Cylinderglas *A* und die unten durch einen Markpfropfen verschlossene Glasröhre *a* wurden mit diluirter Schwefelsäure gefüllt, in ersteres darauf nahe am Rande ein Stückchen Zink gelegt, und sodann der Pfropfen mit den beiden Glasröhren auf jenes so aufgesetzt, dass die vom Zink aufsteigenden Gasblasen in die unten offene Glasröhre *a'* eintreten mussten. In beide Glasröhren wurden endlich homogene Metallstreifen eingesetzt, und die Verbindung derselben mit dem Multiplicator hergestellt. Das Resultat dieser Versuche war, dass alle früher genannten Metalle, ausser Eisen und Zink, welche beiden begreiflich dazu nicht anwendbar waren, nämlich Platin, Gold, Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon und Zinn, durch den in der Röhre *a'* mit ihnen in Berührung kommenden Wasserstoff äusserst kräftig negativ erregt wurden, was die bei allen genannten Metallen erfolgende bedeutende und gleichgerichtete Ablenkung der Multiplicatornadel zu erkennen gab. Um noch dem Einwande zu begegnen, dass die in dem Cylinderglase sich bildende schwefel-

saure Zinklösung durch ihre der Schwefelsäure nachstehende elektromotorische Wirkung auf die Metalle den beobachteten elektrischen Strom habe verursachen können (ein Einwand übrigens, der bei der angewandten geringen Menge Zinks und bei der bleibenden Gegenwart freier Säure überhaupt als unzulässig erscheinen wird), habe ich aus der Glasröhre *a* die darin befindliche diluirte Säure herausgenommen, und statt dieser schwefelsaure Zinklösung in dieselbe eingegossen. Das Resultat war völlig dasselbe; es kann mithin nur das elektromotorische Vermögen des Wasserstoffs als Ursache der beobachteten elektrischen Ströme angesehen werden, insofern dadurch die Gleichheit der Wirkung der Säure in entgegengesetzter Richtung aufgehoben und die bleibende einseitige Wirkung derselben kräftig unterstützt wurde.

Diese kräftige Contactwirkung zwischen dem Wasserstoff und den Metallen führt mich auf das bereits mehr erwähnte anomale Verhalten des Eisens und Zinks gegen die meisten wässrigen Flüssigkeiten zurück, welches, wie gesagt, darin besteht, dass Stücke von diesen Metallen, die in solche Flüssigkeiten eingetaucht werden, eine überwiegend kräftige negativ elektrische Erregung erleiden, und dadurch in manchen hydroelektrischen Combinationen Ströme hervorrufen, die in ihrer Richtung denen entgegengesetzt sind, welche bei der Anwendung anderer Metalle zum Vorschein kommen. Die Erklärung dieses anomalen Verhaltens der genannten beiden Metalle hat nach dem, was ich so eben über die Wirkung des Wasserstoffs auf Metallflächen gesagt habe, keine Schwierigkeit mehr. Es findet sich nämlich, dass diese negative Erregung des Eisens und Zinks in solchen Flüssigkeiten, in denen die anderen Metalle eine positive Erregung erleiden, stets mit einer durch sie selbst bewirkten Wasserzersetzung verbunden vorkommt, welche auch dann, wenn sie nicht kräftig genug ist, um eine sichtbare Gasentwicklung zu veranlassen, sich

doch durch den unverkennbaren Wasserstoffgeruch verräth, der bei einem mässigen Abreiben der eingetaucht gewesenen Eisen- und Zinkstücke an Fliesspapier hervorgerufen wird *). Der bei dieser Wasserzersetzung an den benässigten Eisen- und Zinkflächen frei werdende und an ihnen haftende Wasserstoff wird nun unfehlbar diese Metalle negativ erregen, und zwar thut er dieses mit einer Stärke, welche zu erkennen giebt, dass er

- *) Bereits vor längerer Zeit habe ich zufällig die Beobachtung gemacht, dass jedes Zinkstück, welches eine Weile an der Luft gelegen hat, einen unverkennbaren Wasserstoffgeruch entwickelt, wenn es zwischen Papier, Leder u. s. w. mässig gerieben wird, dass aber dieser Wasserstoffgeruch bei fortgesetztem Reiben, besonders wenn dasselbe mit stärkerem, merkliche Wärme entwickelndem Druck geschieht, in den bekannten Metallgeruch übergeht. Man muss daher glauben, dass der Luft ausgesetztes Zink fortwährend eine Zersetzung des an seiner Oberfläche condensirten atmosphärischen Wassers bewirkt. Damit steht vermuthlich die folgende Thatsache im Zusammenhange. Ich hatte vorlängst zufällig eine runde Zinkscheibe auf eine gleich grosse Kupferscheibe gelegt, und beide über Winter in einem ungeheizten Zimmer frei liegen lassen. Als ich sie nach längerer Zeit wieder zu Gesicht bekam, fand ich die Kupferscheibe unverändert, die Zinkscheibe aber an beiden Flächen, und zwar von der Mitte nach dem Rande hin zunehmend, mit weissem (kohlensaurem?) Oxyd belegt, während andere auf Holz in der Nähe liegende Zinkscheiben nicht merklich verändert waren. Diese Erscheinung kann wohl nur durch die Annahme erklärt werden, dass durch das an beiden sich berührenden Metallscheiben condensirte atmosphärische Wasser die Bildung einer galvanischen Zink-Kupferkette vervollständigt worden sei, in welcher dann eine, im Vergleich zur einfachen chemischen Wirkung des Zinks, sehr beschleunigte Wasserzersetzung und Bildung von Oxyd am Zink vor sich gehen, das Kupfer aber vor Oxydierung geschützt werden musste.

Sollte nicht auch der bekannte sogenannte Phosphorgeruch bewegter Elektrisirmaschinen einer Wasserzersetzung zugeschrieben werden können?

ein äusserst positiver Körper, und vielleicht, wie ich in der That glaube, der positivste unter allen sei. Diese Erklärung der elektromotorischen Eigenthümlichkeit des Eisens und Zinks wird dadurch bestätigt, dass sie in solchen Flüssigkeiten, in welchen durch diese Metalle keine Wasserzersetzung bewirkt wird, auch nicht zum Vorschein kommt. Solche Flüssigkeiten sind, wie wir aus dem Vorigen wissen, die chromsaure Kalilösung und die salpetersaure Silberlösung (letztere wenigstens für das Eisen), und höchst wahrscheinlich gehören dazu auch die wasserfreien Sauerstoffsäuren; wenigstens ist von der concentrirten Schwefelsäure bereits länger bekannt, dass sie das Zink stark positiv erregt. Ist diese Erklärung aber die richtige, so müssen wir schliessen, dass sich auch bei anderen Metallen in allen Fällen, wenn sich an denselben in Flüssigkeiten, welche chemisch auf sie einwirken, freier Wasserstoff anlagern kann, eine solche negative Erregung oder wenigstens eine Verminderung der normalen positiven Erregung, wo diese vorhanden ist, einfinden werde. In der That zeigt besonders das Zinn in vielen Fällen (im vorigen Abschnitte kommen mehrere vor) eine bemerkenswerthe Schwäche elektrischer Erregbarkeit und selbst zuweilen eine Hinneigung zum Negativwerden unter Umständen, wo andere Metalle positiv werden; auch bin ich sehr geneigt, das durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Kupfer veränderte elektromotorische Verhalten desselben (S. 57.) der in Rede stehenden Ursache zuzuschreiben.

Schönbein's Versuche erweisen ferner eine sehr kräftige elektromotorische Wirkung des Chlors und Broms auf Platin, Gold und Silber; diese ist aber die entgegengesetzte von der des Wasserstoffs, da die genannten Metalle durch Berührung mit Chlor und Brom *positiv* erregt wurden, was diese Substanzen in die Kategorie des Sauerstoffs versetzt. Durch diese ihre positiv erregende Wirkung muss also in allen Fällen, in

denen bei einer elektrischen Zersetzung von Flüssigkeiten eine Ausscheidung derselben erfolgt, eine Polarisirung der genannten Metalle, wenn sie, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit, als Zuleiter oder Ableiter des elektrischen Stromes gebraucht werden, in dem Sinne, in welchem der Versuch sie als vorhanden zeigt, erfolgen.

So stimmen also alle Erfahrungen dahin zusammen, die oben ausgesprochene Ursache der elektrischen sogenannten Polarisirung der Metalle als die wahre erkennen zu lassen. Diese Ansicht bewährt sich bei allen Prüfungen, denen man sie unterwerfen mag, und erklärt aufs Befriedigendste viele Erscheinungen, deren Paradoxie auf den ersten Blick Zweifel an ihrer Wirklichkeit einflößen könnte. Ich kann es mir nicht versagen, einige Erscheinungen solcher Art hier näher zu erörtern.

In einer sehr interessanten Abhandlung über elektrische Ladungserscheinungen *) theilt Munck af Rosenschöld eigenthümliche Versuche über geschlossene galvanische Ketten mit, deren allgemeines Resultat folgendermassen angegeben wird: *„Nachdem die Wirkung einer galvanischen Kette in einer neutralen Flüssigkeit durch längeres Schliessen geschwächt worden ist, wird sie nur in dem Falle durch das Hineinthun einer Säure wieder hergestellt, wenn diese mit dem negativen Metall in Berührung kommen kann.* Sind die Metalle z. B. Zink und Kupfer, setzt Munck hinzu, die Flüssigkeit schwefelsaure Talkerde, und wird Schwefelsäure in solcher Menge am Zinkende der Röhre hinzugegan, dass eine

*) P. A. 43, 466. Ich kann hier die Bemerkung nicht unterdrücken, dass dauernde Ladungszustände in dem von Herrn Munck genommenen Sinne mir nicht bei guten Leitern, sondern nur bei Nichtleitern und Halbleitern möglich zu sein scheinen, an welchen letzteren H. M. sie auf eine so sinnreiche Weise dargestellt hat.

sehr lebhaft Gasentwicklung erfolgt, so geräth die Nadel nur in eine gelinde Unruhe, und sinkt sogar etwas. Wird aber die Säure, *und zwar nur ein einziger Tropfen*, dem Kupferende zugefügt, so springt die Nadel mit Heftigkeit auf, und im Augenblicke erscheint Gas am Kupfer u. s. w.« Ist nun nicht zu bezweifeln, dass in den hier besprochenen Fällen eine Anlagerung der durch die Kettenwirkung aus der Salzlösung ausgeschiedenen Base an dem negativen Metalle statt gefunden habe, und dass eben diese durch ihre der Hauptwirkung der Kette entgegengesetzte Wirkung *) auf das von ihr berührte Metall die wahre Ursache der Schwächung des ursprünglichen Stroms der Kette gewesen sei, so begreift sich gar leicht, dass eine geringe Menge Säure, dem negativen Metall zugeführt, die ursprüngliche Wirkung der Kette wiederherstellen konnte, indem nämlich durch dieselbe die freie Base neutralisirt und dadurch die am negativen Metalle vorhandene Gegenwirkung vernichtet werden musste. Ein grösserer Zusatz von Säure würde sogar, wegen der positiv erregenden Wirkung derselben auf das negative Metall, den ursprünglichen Strom der Kette noch haben verstärken müssen.

Eine andere hierher gehörige auffallende Erscheinung hat mir die früher (S. 63.) bereits angeführte, aus Eisen, salpetersaurer Silberlösung **), Leitflüssigkeit, salpetersaurer Silberlösung und Silber zusammengesetzte Kette dargeboten. Als dieselbe nämlich eine Zeit lang durch den Multiplicator geschlossen war, stieg die Ablenkung der Nadel desselben, welche anfangs 29° betrug, sehr langsam über 60° hinaus. Nun ist es aber nicht zweifelhaft, dass durch die Wirkung der geschlossenen Kette

*) Diese Wirkung ist im Allgemeinen als eine elektromotorische anzusehen; sie kann jedoch auch in manchen Fällen eine wesentlich nur die elektrische Bewegung erschwerende gewesen sein, wie z. B. in dem speciell vorliegenden Falle.

**) Die Lösung war diluirt.

am Eisen fortwährend Salpetersäure (wenn auch in geringer Menge) frei werden musste; das Eisen aber kam dadurch in den Fall, eine Wasserzersetzung in der Lösung zu bewirken, und diese war, bei ihrer Geringfügigkeit, zwar nicht an einem Wasserstoffgeruch, wohl aber an der am Eisen vorgehenden Reduction von Silber zu erkennen.

Aehnliche Ursachen, wie die sogenannten Polarisationserscheinungen, scheinen auch die Hemmungen zu haben, die wir in den Wirkungen einiger galvanischer Ketten sehr bald nach ihrer Schliessung eintreten sehen. Dahin gehört ohne Zweifel die fast gänzliche Erlöschung der Wirkung einer mit höchst concentrirter Schwefelsäure zusammengesetzten Zink-Kupferkette, welche unmittelbar nach ihrer Schliessung erfolgt. Munk af Rosenschöld hat beobachtet *), dass, wenn die durch den Multiplicator mit einander verbundenen Metallplatten in die concentrirte Schwefelsäure eingetaucht werden, sogleich eine kräftige Bewegung der Multiplicatornadel und ein starkes Aufbrausen am Zink eintritt, dass letzteres aber sehr bald aufhört und die Nadel dann nur noch einen äusserst schwachen Strom zu erkennen giebt. Das Aufbrausen am Zink ist offenbar von der Gegenwart einer geringen Menge Wassers herzuleiten, welche noch in der Säure (auch vielleicht zum Theil am Zink als condensirtes atmosphärisches Wasser?) vorhanden gewesen sein wird. So lange nun dasselbe zersetzt wurde, also das Zink sich in leitender Verbindung mit der Säure und noch dazu in Berührung mit dem frei werdenden Wasserstoff befand, musste wohl ein kräftiger elektrischer Strom in der Kette vorhanden sein. Erinnern wir uns nun, dass schon früher Ohm die Beobachtung gemacht hat **), dass, wenn in concentrirte Schwefelsäure eingesenkte Kupferdrähte von einem elektrischen Strome durchlaufen werden, an dem positiven Poldraht eine sehr

*) P. A. 43, 469.

**) Schweigger's Jahrbuch, 1830, St. 8.

schwache Rinde von ungelöst bleibendem schwefelsauren Kupferoxyd sich absetzt, welche wegen ihrer nichtleitenden Eigenschaft die elektrische Strömung fast ganz aufhebt, so werden wir annehmen dürfen, dass in Munck's Versuche aus gleichem Grunde am Zink eine dünne ungelöst bleibende Rinde von schwefelsaurem Zinkoxyd sich abgesetzt und als Nichtleiter eben so, wie in Ohm's Versuche, die elektrische Strömung in der Kette vernichtet habe. Dafür spricht auch der Umstand, dass, als Munck am Zink einen Tropfen Wasser in die Säure hinabfliessen liess, sogleich eine Wasserzersetzung und mit dieser eine Bewegung der Multiplicatornadel eintrat, offenbar eine Folge davon, dass die dünne SalZRinde von dem zufließenden Wasser aufgelöst und dadurch eine neue Wasserzersetzung am Zink möglich gemacht wurde. Eine Bekleidung von Zink mit festem schwefelsauren Zink kann man übrigens auch schon in einer diluirten Schwefelsäure beobachten, wenn dieselbe nicht so viel Wasser enthält, als zur Auflösung des gebildeten Salzes erforderlich ist. Dass sich aber in einer solchen mehr Zinksalz überhaupt bildet, als sie aufzulösen vermag, begreift sich ohne Schwierigkeit aus der Stärke der dabei thätigen, die Lösungskraft des Wassers überwiegenden chemischen Action, welcher zufolge das Wasser das in ihm gelöste Salz fahren lässt, um seinen Sauerstoff an das Metall abzugeben, so oft und so lange es sich mit diesem in Berührung befindet.

Zu den auffallendsten Erscheinungen von der in Rede stehenden Art gehören unstreitig diejenigen, welche bei der Anwendung der Lösungen von kohlensauren Alkalien als flüssige Leiter in galvanischen Ketten beobachtet werden. Munck bemerkte *) an einer Zink-Kupferkette mit basischem kohlensauren Kali (auch kohlensaurem Natron) als flüssigem Leiter gleich nach ihrer Schliessung eine sehr kräftige Wirkung, welche jedoch schon

*) P. A. 47, 419.

nach wenigen Minuten fast erloschen war. Die Erklärung dieser Erscheinung können wir wohl nur darin finden, dass die durch den Strom der Kette am Zink ausgeschiedene Kohlensäure sich mit dem gleichzeitig sich bildenden Zinkoxyd zu kohlensaurem Zinkoxyd verbunden, und dass dieses ungelöst bleibende Salz, eben so wie im vorhergehenden Falle das schwefelsaure Zinksalz, am Zink einen feinen höchst schlecht leitenden Ueberzug gebildet habe. Mit dieser Erklärung harmonirt sehr gut: 1, dass im Anfange der Kettenwirkung eine Bewegung der Flüssigkeit eben sowohl am Zink, als am Kupfer, die ursprüngliche Wirkung der Kette einigermaßen wieder herstellte (was bekanntlich gewöhnlich nur eine Bewegung am negativen Metall bewirkt); dadurch wurde nämlich die Zinkfläche von dem nur erst in geringer Menge an ihr haftenden Salze wieder zum Theil befreit; 2, dass dieses Hülfsmittel nach Verlauf einiger Zeit nicht mehr wirksam war, ja, dass auch ein Abtrocknen der Zinkplatte und sogar ein Eintauchen derselben in Wasser oder in chemisch nicht einwirkende Salzlösungen nichts bewirkte, eine nothwendige Folge von der Zunahme und dem festeren Anhaften des kohlensauren Salzes an der Zinkfläche, welches von derselben durch die genannten Mittel dann nicht mehr entfernt werden konnte; 3, dass aber ein Eintauchen der Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure oder concentrirte Aetzkalilösung, so wie eine kräftige mechanische Reinigung ihrer Oberfläche den abnormen Zustand derselben völlig vernichtete. Es ist bemerkenswerth, dass die erwähnte Wirkung der kohlensauren Kalilösung auf das Zink auch ohne die Mitwirkung eines elektrischen Stromes, nur schwächer, erfolgt; sie ist dann eine rein chemische, was zwar der Ansicht Munk's, nicht aber meiner Erklärung dieser Erscheinung widerspricht. Wenn eine sehr verdünnte Aetzkalilösung dieselbe Wirkung, wie die Lösung des kohlensauren Kali hervorbrachte, so wird anzunehmen sein, dass jene nicht vollkommen frei

von einer Beimischung des letztern gewesen sei, was in der That schon durch eine Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf die Aetzkalklösung herbeigeführt werden konnte.

Versuche, die ich auf die S. 44 angegebene Weise mit einer chromsauren Kalilösung und einer kohlensauren Natronlösung, welche einerseits durch eine Leitflüssigkeit und andererseits durch zwei mit dem Multiplicator verbundene homogene Metallstreifen in leitender Verbindung standen, ausgeführt habe, haben mir ein mit dem so eben auseinandergesetzten völlig übereinstimmendes Resultat gegeben; ich erhielt kräftige Ablenkungen der Multiplicatornadel, die aber mehr und weniger rasch abnahmen, und bald ganz verschwanden. Eine Bewegung der in der kohlensauren Natronlösung befindlichen Metallstreifen hatte, wie in den Versuchen Munk's, die Wiedererweckung des erloschenen Stromes zur Folge. Die Erklärung der Ergebnisse meiner Versuche muss jedoch in den Fällen, wo die angewandten Metallstreifen aus chemisch nicht afficirbaren Metallen (Platin, Gold etc.) bestanden, in einer allgemeinen Polarisationswirkung gesucht werden, welche in der That auch bei der Anwendung anderer Salzlösungen ähnliche Erscheinungen verursacht. Als die beiden homogenen Metallstreifen aus Zink bestanden, gieng die anfängliche normale Ablenkung der Multiplicatornadel, wie auch Munk es bei seiner Zink-Kupferkette einmal beobachtet hat, sogar in eine sehr geringe entgegengesetzte über, und zwar augenscheinlich in Folge einer Polarisirung des in der chromsauren Kalilösung befindlichen Zinkstreifens, da durch eine Bewegung desselben die vorhandene Ablenkung auf einige Augenblicke wieder in die ursprüngliche normale verwandelt, durch eine Bewegung des in der kohlensauren Natronlösung stehenden Zinkstreifens hingegen in der entgegengesetzten Richtung noch vergrößert wurde. Dieser Vorgang lässt unzweideutig erkennen, dass sich im vorliegenden Falle an dem zuletzt ge-

nannten Zinkstreifen ein Leitungshinderniss gebildet habe, welches durch die Bewegung dieses Streifens vermindert werden konnte. Bei der Anordnung des Versuchs musste aber offenbar an eben diesem Zinkstreifen Kohlensäure ausgeschieden werden, und der Erfolg davon musste derselbe wie in Munck's Versuche sein. Dass der Polarisationszustand des negativen Metalls in beiden Versuchen von längerer Dauer war, als er gewöhnlich zu sein pflegt, wird sein Auffallendes verlieren, wenn man bedenkt, dass die das negative Metall benetzende Flüssigkeit (chromsaure Kalilösung in meinem, und basische kohlensaure Kalilösung in Munck's Versuche) ihrer Natur nach nicht geeignet sind, denselben rasch wieder zu vernichten.

Da ich vorhin die freie Kohlensäure als auf Platin, Gold, Silber u. s. w. eine negativ polarisirende, d. h. positiv erregende Wirkung ausübend in Anspruch genommen habe, so glaube ich nicht unerwähnt lassen zu dürfen, dass ich mich von dieser Wirkung experimentell, durch Hülfe des kleinen Apparats Fig. 8, überzeugt habe. Ich füllte zu dem Ende das Cylinderglas *A* und die mit einem Markpfropfen unten geschlossene Glasröhre *a* mit Schneewasser, liess alsdann aus einem Entbindungsglase in die unten offene Glasröhre *a'* kohlensaures Gas eine Zeitlang einströmen, und setzte hierauf in die beiden Glasröhren die mehrerwähnten Paare homogener Metallstreifen nach einander ein. Sobald dann diese letzteren mit dem Multiplicator verbunden wurden, erfolgte bei allen ohne Ausnahme, ungeachtet des schlechten Leitungsvermögens des Wassers, eine völlig deutliche Ablenkung der Magnetnadel in der mit einer positiven Erregung der in der Glasröhre *a'* befindlichen Metallstreifen übereinstimmenden Richtung.

Die kräftig negativ erregende Wirkung des Wasserstoffs auf das Eisen habe ich besonders überzeugend in einer aus "Zinn, Zinnchlorürlösung, Eisenchlorürlösung, Eisen" zusammengesetzten viergliedrigen Kette hervor-

treten sehen. Als dieselbe gleich nach ihrer Zusammensetzung mit dem Multiplicator verbunden wurde, trat sofort eine kräftige Ablenkung der Magnetnadel in der dem Metallcontact entsprechenden Richtung ein. Sie war jedoch nicht dauernd, sondern verminderte sich alsobald, und gieng allmählig in eine noch grössere entgegengesetzte über. Ein Herausnehmen und Reinigen des Eisens (wobei ein starker Wasserstoffgeruch zu bemerken war) stellte, bei dessen Wiedereinsetzen, die ursprüngliche Ablenkung auf kurze Zeit wieder her; selbst eine Bewegung des Eisens in der Flüssigkeit bewirkte dieses einigermaßen, wogegen dieselben Operationen am Zinn ausgeführt wirkungslos waren. Es kann mithin nur die kräftige elektromotorische Wirkung des am Eisen frei gewordenen Wasserstoffs die Ursache der beobachteten Stromumkehrung gewesen sein. Eine solche Umkehrung des aus dem Metallcontact in einer Zinn-Eisenkette ursprünglich hervorgehenden (normalen) Stromes kommt übrigens nicht etwa nur in besonderen Fällen vor; sie erfolgt vielmehr fast bei allen Combinationen dieser Metalle mit wässerigen Flüssigkeiten nach kürzerer oder längerer Zeit, z. B. mit Salzlösungen, diluirten Säuren, selbst mit reinem Wasser, nur nicht mit der in Beziehung auf die in Rede stehende Wirkung bereits mehr erwähnten chromsauren Kalilösung. Eine zur Vergleichung mit der obigen viergliedrigen ganz analog aus »Zinn, Zinnchloridlösung, Kupferchloridlösung, Kupfer« zusammengesetzte Kette zeigte *keine* Stromumkehrung, sondern eine dauernde Ablenkung der Multiplicatornadel in normaler Richtung. Unsere viergliedrige Zinn-Eisenkette hat übrigens noch in anderer Beziehung ein nicht ganz unerhebliches Interesse, welches hervorzuheben ich nicht für unnütz halte. Wenn man nämlich, wie ich glaube, annehmen darf, dass die elektromotorische Zinnchlorürlösung auf das Zinn jener der Eisenchlorürlösung auf das Eisen an Intensität gleich sei (abgesehen nämlich von der nachfolgenden Wasser-

zersetzung am Eisen), so dass diese beiden Wirkungen durch ihre einander entgegengesetzte Richtung sich gegenseitig aufheben, so bleiben in unserer Kette noch zwei einander ebenfalls entgegengesetzte elektromotorische Wirkungen übrig, nämlich die Wirkung des Metallcontacts und die Wirkung des Contacts der beiden Lösungen, welche letztere, wie wir aus dem Vorigen (S. 41) wissen, keineswegs ganz unbeträchtlich ist. Da nun aber die Kette, so lange sie sich noch im normalen Zustande befindet (d. h. vor dem Eintritt der Wasserzersetzung am Eisen) einen kräftigen, seiner Richtung nach dem Metallcontact entsprechenden Strom zu erkennen gibt, so folgt daraus ein beträchtliches Uebergewicht der Wirkung des Metallcontacts über jene des Contacts der Zinnchlorürlösung mit der Eisenchlorürlösung, eine Thatsache, welche für die Theorie der Contactelektricität ohne Zweifel von erheblicher Wichtigkeit ist. Dieses Uebergewicht des Metallcontacts zeigte sich nun in der vorhin genannten viergliedrigen Zinn-Kupferkette, in welcher keine störende fremdartige Wirkungen bemerkt wurden, dauernd, und scheint daher als etwas Gesetzmässiges angesehen werden zu müssen.

Ich wende mich jetzt zu einem Versuche, dessen Ergebniss ich in meiner früher erwähnten Abhandlung als einen Beweis hervorgehoben habe, dass die rasche Wirkungsabnahme einer geschlossenen galvanischen Kette (abgesehen von den allmäligen Veränderungen des Leitungsvermögens der Flüssigkeit etc.) eine Folge der durch den in der Kette circulirenden elektrischen Strom bewirkten Zersetzung des flüssigen Leiters sei, dessen an die ihn begrenzenden Metallflächen sich absetzende Bestandtheile durch ihre elektromotorische Action auf dieselben offenbar einen dem primären entgegengesetzten secundären elektrischen Strom von grösserer oder geringerer Intensität, oder, allgemeiner gesprochen, eine der normalen Kettenwirkung entgegengesetzte, sie also schwächende Wirkung hervorbringen müssen. Bei der

Wichtigkeit, welche dieser Versuch, wie mir scheint, besitzt, habe ich denselben häufiger wiederholt, und zwar neuerlich auf eine Weise, die mir von etwaigen Einwürfen frei zu sein scheint. Um nämlich aus demselben alle fremdartigen Elemente zu entfernen, habe ich statt der früher gebrauchten Platindrähte Kupferdrähte angewandt, die aus einem Stücke desselben Kupfers gezogen waren, aus welchem das zu der in Anwendung kommende Zink-Kupferkette erforderliche Kupferplättchen geschnitten worden war. Die Einrichtung des Versuchs war nun folgende. Beide Metallplättchen, das Zinkplättchen *Z* und das Kupferplättchen *K*, wurden in ihrer Mitte der Länge nach mit schmalen Streifen feinen Fliesspapiers belegt, und deren Enden auf den Rückseiten der Plättchen mit ein wenig Klebwachs befestigt. Die Plättchen wurden darauf in ein kleines Cylinderglas *A*, Fig. 17, eingesetzt, in welchem sie durch ein am Boden desselben befindliches Korkstück *B* aus einander gehalten wurden. Hiernach wurden die Kupferdrähte *a* und *b*, den Papierstreifen anliegend, zwischen die Plättchen und das erwähnte Korkstück hinabgeschoben und durch ein zweites Korkstück *B'* gegen die Papierstreifen der Plättchen noch fester angedrückt; auch wurde mitten zwischen beiden noch ein dritter Kupferdraht *c* eingesenkt. Durch ihre hervorragenden Enden konnten je zwei von den Kupferdrähten beliebig mit dem Multiplikator verbunden werden, was sowohl im offenen als geschlossenen Zustande der kleinen Kette, deren Schließung durch einen in zwei Einschnitte der Metallplättchen eingelegten dickeren Kupferdraht bewerkstelligt wurde, geschah. Zuletzt wurde das Cylinderglas mit der anzuwendenden Flüssigkeit gefüllt, und sodann die verschiedenartigen Verbindungen der Kupferdrähte mit dem Multiplikator nach einander vorgenommen. Die in den verschiedenen Versuchen angewandten Flüssigkeiten waren folgende:

- A. Brunnenwasser,
 B. Schneewasser mit wenig Kochsalz,
 C. Schneewasser mit sehr wenig Schwefelsäure.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tafel enthalten.

		Constante Ablenkungen in			Richtung des Stroms
		A	B	C	
I. Bei ungeschlossener Kette.					
Durch den Multiplicator waren verbunden:					
1)	a und b *)	$\frac{1}{4}^0$	2^0	3^0	normal.
2)	a und c	$\frac{1}{2}^0$	$2\frac{1}{2}^0$	3^0	desgl.
3)	c und b	0	0	0	
II. Bei geschlossener Kette.					
Durch den Multiplicator waren verbunden:					
4)	a und b	27^0	38^0	55^0	umgekehrt.
5)	c und b	27^0	39^0	59^0	desgl.
6)	a und c	0^0	0^0	1^0	normal.
III. Bei wieder geöffneter Kette.					
Durch den Multiplicator waren verbunden:					
7)	a und b .				
Im Anfange war noch die Ablenkung in umgekehrter Richtung, wie bei der geschlossenen Kette, vorhanden; sie nahm jedoch langsam ab, und gieng allmählig wieder in die normale über, wie in I.					

Im Anfange war noch die Ablenkung in umgekehrter Richtung, wie bei der geschlossenen Kette, vorhanden; sie nahm jedoch langsam ab, und gieng allmählig wieder in die normale über, wie in I.

Betrachten wir nun zuerst die Ergebnisse unter 1 und 2, so scheinen sie, wie ich auch früher annehmen zu dürfen geglaubt habe, Folgen einer unvollkommenen Kettenschliessung durch einen aus »Flüssigkeit, Kupferdraht, Multiplicatordraht, Kupferdraht, Flüssigkeit« bestehenden Leitungsbogen gewesen zu sein. Dem wider-

*) Wenn a direct mit K verbunden wurde, so erfolgten grössere Ablenkungen.

spricht aber das unter 3 angemerkte gänzliche Ausbleiben einer Wirkung bei einer ähnlichen Verbindungsweise der Metallplättchen *). Demnach können die unter 1 und 2 bemerkten Ablenkungen nur aus einer am Zink Z statt gehabten Action hergeleitet werden, und diese kann offenbar keine andere, als die daselbst vorgegangene, in der That sehr schwache Wasserzersetzung gewesen sein, wobei der frei werdende Wasserstoff auf den Kupferdraht *a* negativ erregend wirken musste. Dass diese Erklärung die richtige sei, hat sich mir augenfällig daraus ergeben, dass die erwähnten Ablenkungen auf 20° und mehr stiegen, sobald die Wasserzersetzung am Zink durch Anwendung stärkerer Flüssigkeiten (z. B. durch einen Zusatz von Säure) gesteigert wurde.

Die Ergebnisse unter 4 und 5 bestätigen nun aufs Bündigste die vorhin ausgesprochene Ansicht über die rasche Wirkungsabnahme geschlossener galvanischer Ketten; sie beweisen evident, dass in der geschlossenen Kette durch ihre eigene Action eine Gegenwirkung von ansehnlicher Stärke hervorgerufen wird, welche, wie sich bei meinen Versuchen gezeigt hat, mit der Schliessung der Kette beginnt und auf ein Maximum von constanter Grösse steigt. Legt man, um die Ursache dieser Gegenwirkung mehr im Einzelnen zu erforschen, vor dem Beginn des Versuchs an das positive Metall ein Stückchen Lackmuspapier, an das negative ein Stückchen Curcumäpapier **), so sieht man nach der Schliessung der Kette nur das letztere eine Farbenänderung erleiden, nämlich sich bräunen, das Lackmuspapier hingegen unverändert bleiben. Hieraus muss man schliessen, dass der am positiven Metalle ausgeschiedene negative (acide) Bestandtheil der Flüssigkeit gewöhnlich,

*) Auch zeigte sich in einer Platin-Kupferkette keine Spur von jenen Wirkungen.

**) Dieses Hilfsmittel ist übrigens augenfällig nur bei Lösungen von Neutralsalzen anwendbar.

wegen seiner momentan erfolgenden Verbindung mit diesem Metalle, nicht zur Ausübung einer elektromotorischen Wirkung gelangen könne, und dass daher in einem solchen Falle die Gegenwirkung wesentlich nur von der Berührung des negativen Metalls mit dem an demselben ausgeschiedenen positiven (basischen) Bestandtheile der Flüssigkeit herrühren könne. Eben dieses beweisen nun auch die in der obigen Tafel unter 6, A und B, angegebenen Resultate, nämlich das gänzliche Ausbleiben einer Ablenkung, als während der Schliessung der Kette der dem Zink anliegende Kupferdraht *a* durch den Multiplicator mit dem mittleren Kupferdraht *c* verbunden wurde. Indessen zeigen schon die in Rede stehenden Versuchsergebnisse, dass der am positiven Metalle ausgeschiedene negative Bestandtheil der Flüssigkeit nicht in aller Strenge wirkungslos sei, da in diesem Falle bei der genannten Verbindung die unter 1 und 2. bemerkten geringen Ablenkungen sich wieder hätten einfinden müssen. Deutlicher noch zeigt sich diese schwache secundäre Wirkung am Zink in der Ablenkung unter 6, C, welche der unter 1, C bemerkten schon um 2° nachsteht, und noch bedeutender habe ich sie bei der Anwendung einer stärkeren Säure hervortreten sehen, wo die ihr entsprechende positive Ablenkung 7° betrug. Hiermit stimmt nun auch die Thatsache vollkommen überein, dass, wenn eine elektrische Flüssigkeitszersetzung durch solche Metalle vermittelt wird, welche von den frei werdenden Bestandtheilen nicht angegriffen werden, z. B. durch Platindrähte, beide Metalle, sowohl das positive (zuleitende), als das negative (ableitende) elektrische sogenannte Polarität annehmen. Besonders überzeugend habe ich die elektromotorische Wirkung des am positiven Metalle sich aussondernden negativen Flüssigkeitsbestandtheils in einer hydroelektrischen aus »Platin, Jodkaliumlösung, Eisenchloridlösung, Platin« bestehenden Kette wahrgenommen, in welcher der in der Jodkaliumlösung befindliche Platinstreifen mit

einem ihm dicht anliegenden, aber durch Fliesspapier von ihm getrennten Platindraht versehen, und ihm gegenüber, auch in der Jodkaliumlösung, ein zweiter Platindraht angebracht war, der mit jenem, während der Schliessung der Kette, durch den Multiplicator verbunden war. In dieser Kette gab sich die Ausscheidung von Jod am positiven Platinstreifen sehr bald durch eine tief braune Färbung des Fliesspapiers und durch eine entsprechende Ablenkung der Multiplicatornadel kund, die binnen 30 Minuten ihr Maximum, 54° , erreicht hatte.

Es ist übrigens wohl kaum nöthig, noch besonders darauf aufmerksam zu machen, dass bei der Einrichtung der in Rede stehenden Versuche nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des in der geschlossenen Kette vorhandenen secundären Stroms zur Wahrnehmung kommen konnte.

Das Ergebniss in 6 hat für uns auch noch eine andere, nicht geringere, als die so eben erörterte Bedeutung; es beweist, dass der secundär genannte Strom wirklich ein solcher ist, der aus der Wirkung der geschlossenen Kette entspringt. Man könnte sich nämlich denken, dass in der geschlossenen Kette durch einen aus »Flüssigkeit, Kupferdraht, Multiplicatordraht, Kupferdraht, Flüssigkeit« bestehenden Leitungsbogen eine Nebenschliessung bewirkt worden sei, in welcher ein Theil des in der Kette circulirenden Stromes sich bewegt habe, welcher dann allerdings Ablenkungen von gleicher Richtung mit den unter 4 und 5 aufgezeichneten hätte hervorbringen müssen. Wenn nun aber dieser Vorgang, abgesehen selbst von den in dem genannten Leitungsbogen vorhandenen *Leitungswiderständen*, schon wegen der wiederholt darin zu überwindenden *Uebergangswiderstände* nicht wahrscheinlich ist, so zeigt das Ergebniss unter 6 vollends mit Bestimmtheit, dass derselbe auch keinesfalls könne statt gefunden haben, indem dabei offenbar Ablenkungen von einer mit den unter

5 aufgezeichneten merklich gleichen Grösse (wegen der ähnlichen Verbindungsart zweier Kupferdrähte) hätten erfolgen müssen. Eine letzte Bestätigung findet die Existenz des secundären Stroms in dem unter 7 angeführten Ergebniss, welches zu erkennen giebt, dass die nächste Ursache desselben nicht sogleich mit der Aufhebung der Kettenschliessung aufhört, also nicht in ihr selbst liegen könne, sondern vielmehr erst durch dieselbe hervorgerufen worden sein müsse. Das allmälige Erlöschen des secundären Stroms findet seine befriedigende Erklärung darin, dass die an den heterogenen Metallflächen ausgeschiedenen Bestandtheile des flüssigen Leiters (im vorliegenden Falle ist es hauptsächlich der am negativen Metalle haftende) dieselben nach und nach wieder verlassen, indem sie sich mit der übrigen Flüssigkeit vermischen. Hieraus ergiebt sich nun von selbst, dass die Ursache der längst bekannten Wirkungsverstärkung, welche sogleich zum Vorschein kommt, wenn eine geschlossene galvanische Kette auf kurze Zeit geöffnet, oder wenn das negative Metall derselben in der Flüssigkeit hin und her, besonders aber, wenn es herausgenommen und gereinigt wird, in nichts Anderem, als in der durch diese Operationen zu bewirkenden Entfernung des an dem negativen Metalle haftenden und elektromotorisch auf dasselbe wirkenden positiven Bestandtheils des durch den Strom der Kette zersetzten flüssigen Leiters gesucht werden könne. Uebrigens versteht es sich von selbst, dass eine solche Wirkungsverstärkung durch die genannten Hilfsmittel nur so lang bewirkt werden kann, als auch das positive Metall noch mit hinlänglich reinen Flächen versehen ist, und also noch nicht eine Belegung desselben mit nichtleitenden Substanzen der Stromleitung unüberwindliche Hindernisse entgegengesetzt.

Aus dem Vorigen ergiebt sich ferner höchst einfach die wahre Theorie der so viel besprochenen Ladungssäule Ritter's. Diese ist offenbar nichts Anderes, als ein vielzelliger Zersetzungsapparat; in jeder Zelle des-

selben erfolgt beim Hindurchgehen eines elektrischen Stroms eine theilweise Zersetzung des darin enthaltenen flüssigen Leiters und damit eine elektrische Polarisirung der denselben begrenzenden Metallflächen. Die Ladungssäule muss daher, sobald der sie polarisirende Strom aufgehört hat, im Allgemeinen einen um so stärkeren und um so länger dauernden secundären, dem primären entgegengesetzten Strom (bei einer leitenden Verbindung ihrer Endplatten) in sich enthalten, je mehr Elemente sie besitzt, je länger der primäre Strom durch sie hindurchgegangen ist, je elektromotorisch wirksamer im entgegengesetzten Sinne die Bestandtheile der angewandten Flüssigkeit sind, je weniger die Metallflächen durch die an denselben ausgeschiedenen Stoffe angegriffen werden, und je besser dafür gesorgt ist, dass diese letzteren sich nicht leicht von den Metallflächen wieder trennen können. Ritter's Säule ist in ihrem geladenen Zustande nichts Anderes, als eine hydroelektrische Säule, deren viergliedrige Elemente aus einem Metall und drei heterogenen Flüssigkeiten, zwei wesentlich wirksamen und einer leitenden, bestehen.

Ein früherhin viel besprochener Gegenstand, die galvanische Schätzung der Metalle gegen Oxydation, bedarf nur der Erwähnung, um sogleich erkennen zu lassen, dass diese Erscheinung sich vollständig aus den im Vorigen entwickelten Grundsätzen erklärt. Wenn z. B. der Kupferbeschlag eines Schiffes an einigen Stellen mit Stücken von Zink oder Eisen belegt wird, so muss in den dadurch gebildeten geschlossenen galvanischen Ketten, deren flüssiger Leiter das Seewasser ist, eine Zersetzung dieses letzteren eintreten, und seine basischen Bestandtheile müssen am Kupfer ausgeschieden werden, und dadurch eine unmittelbare chemische Einwirkung des unzersetzten Seewassers auf jenes verhindern. Dass auf solche Weise Eisen in feuchter Luft durch eine Combination mit Zink nicht vor Rost geschützt werden kann, begreift sich ohne Schwierigkeit aus dem beiden

Metallen eigenthümlichen Vermögen der freiwilligen Wasserzersetzung, welche am Eisen durch die Wirkung des mit demselben verbundenen Zinks offenbar nicht gehemmt werden kann.

Es ist in diesem Abschnitte so viel von der elektromotorischen Kraft des Wasserstoffs die Rede gewesen, dass es nicht unpassend sein wird, hier noch einige Beobachtungen über die *ungleiche* Erregbarkeit der verschiedenen Metalle durch Berührung mit jenem merkwürdigen Körper anzuführen. Um auf eine einfache Weise einen Beweis dafür zu erhalten, dass elektrische Ströme, die sich durchkreuzen, keine störende Einwirkung auf einander ausüben, hatte ich am Rande eines mit diluirter Schwefelsäure gefüllten kleinen Cylinderglases in gleichen Entfernungen von einander vier Streifen von verschiedenen Metallen eingesetzt, von denen zwei einander gegenüber stehende mit dem Multiplicator, die anderen beiden aber durch ein auf sie gelegtes Stück Metall leitend verbunden wurden, so dass zwei galvanische Ketten vorhanden waren, welchen beiden die Flüssigkeit als Element angehörte; sie wurde demnach in ihrer ganzen Ausdehnung von zwei einander rechtwinklig durchkreuzenden elektrischen Strömen durchlaufen. Als ich so einen Platinstreifen durch den Multiplicator mit einem Kupferstreifen verbunden hatte, und darauf, zur Herstellung der zweiten Kette, einen Zinkstreifen in das Glas einsetzte, sah ich zu meinem Erstaunen die Multiplicatornadel eine allmählig zunehmende Bewegung in einer Richtung machen, als wenn aus dem Kupferstreifen positive Elektrizität in den Multiplicator übergegangen wäre. Ein Streifen von Eisen bewirkte das Nämliche, die übrigen Metalle aber zeigten diese Einwirkung nicht; vielmehr äusserten die aus ihnen gebildeten Doppelketten nicht die geringste Wirkung auf einander. Die blosse *Gegenwart* von Eisen oder Zink in dem flüssigen Leiter konnte aber die angeführte Wirkung offenbar nicht hervorrufen; sie ist daher nur aus

der durch diese beiden Metalle in der Flüssigkeit bewirkten Wasserzersetzung, und zwar nur mit Hülfe der Annahme einer *ungleichen* elektrischen Erregbarkeit der verschiedenen Metalle durch den entbundenen Wasserstoff zu erklären. Durch auf die angegebene Weise weiter geführte vergleichende Versuche habe ich mich nun überzeugt, dass die Metalle hinsichtlich ihrer Erregbarkeit durch den Wasserstoff nach dem Gesetze ihrer Spannungsreihe auf einander folgen, und dass auch in dieser Beziehung das Zink am oberen und das Platin am unteren Ende der Reihe steht*). Dieses Verhalten sprach sich unzweideutig dadurch aus, dass die Ablenkung, welche je zwei in diluirter Schwefelsäure befindliche mit dem Multiplicator verbundene heterogene Metallstreifen an dessen Nadel bewirkten, sobald durch ein Stückchen Zink oder Eisen in der Flüssigkeit eine Entbindung von Wasserstoff bewirkt wurde, in vielen Fällen in eine entgegengesetzte verwandelt, in anderen wenigstens vermindert wurde, wobei aus den Ergebnissen der verschiedenen Metallcombinationen das ausgesprochene Gesetz hervorgieng.

Die so eben erörterten Versuche habe ich auch in der Art angestellt, dass ich in höchst schwach gesäuertes Wasser, in welchem sich die mit dem Multiplicator verbundenen heterogenen Metallstreifen befanden, Wasserstoffgas leitete und dessen Wirkung beobachtete. Diese zeigte sich nun jedoch unvergleichbar geringer, als bei der vorigen Versuchsmethode, was auch in der That nicht anders erwartet werden konnte, da jetzt nur die äusserst geringe Wasserstoffmenge, welche von dem Wasser gelöst wurde, mit den Metallen in Berührung kam, während dieselben in den früheren Versuchen mit unzähligen Wasserstoffbläschen bedeckt wurden. Am

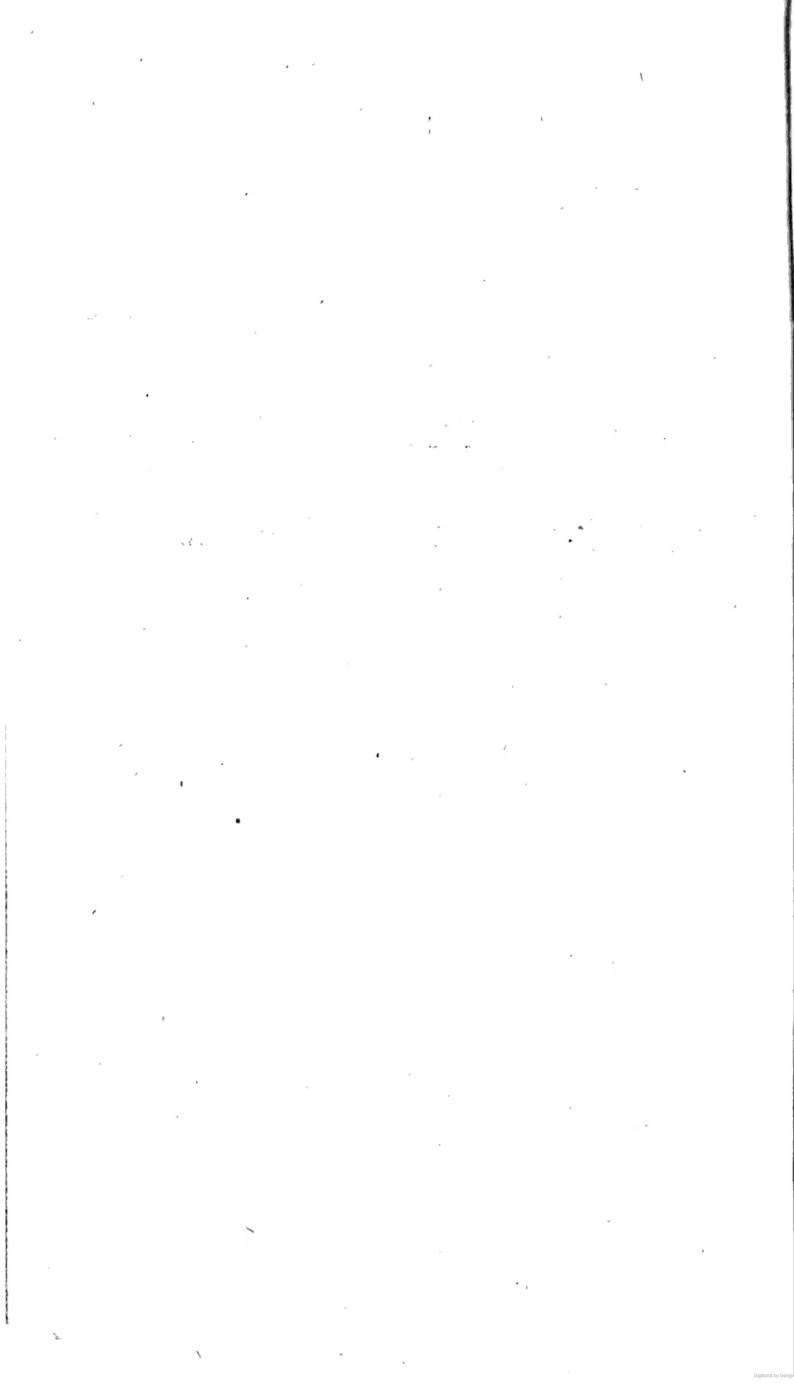
*) Damit stimmen auch die grösseren negativen Ablenkungen bei der Anwendung von Eisen in den Versuchen S. 45, verglichen mit den bei Zink erfolgten, überein.

geringsten oder eigentlich null war diese Wirkung auf Gold, was die Folge hatte, dass die Ablenkungen, die bei der galvanischen Combination dieses Metalls mit andern Metallen eintraten, durch das Hinzuleiten des Wasserstoffgases noch vergrößert wurden. Auf Platin war aber auch in diesem Falle die Wirkung bedeutend. Die Wirkungslosigkeit des Sauerstoffs in Schönbein's Versuchen auf Platin, Gold und Silber erklärt sich nun ebenfalls völlig befriedigend aus einer durchaus unzureichenden Quantität desselben, worüber noch ein Mehreres im folgenden Abschnitte.

Ich beschliesse diesen Abschnitt mit einer Bemerkung über die S. 23 erwähnte äusserst starke negativ elektrische Erregung des Platins durch eine Mischung von schwefelsaurer Eisenoxydlösung und ätzendem Ammoniak. Sollte diese nicht ebenfalls von Wasserstoff herrühren können, der beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten ausgeschieden worden? Eine andere Erklärung der Erscheinung scheint mir kaum möglich zu sein.

IV.

Theoretische Erörterungen.



IV.

Theoretische Erörterungen.

Es sei mir jetzt erlaubt, auf die in den vorigen Abschnitten enthaltenen Thatsachen einige theoretische Entwicklungen zu gründen.

Als ein allgemeines Resultat meiner zahlreichen Versuche lassen sich, wie ich glaube, folgende beiden Sätze hinstellen:

1. *Der Contact zweier heterogener Körper stört das elektrische Gleichgewicht beider, und erzeugt an beiden eine constante elektrische Spannung von gleicher Grösse, aber von entgegengesetzter Art.*
2. *Das Wesen eines elektrischen Stromes besteht in der innerhalb eines Leiters vor sich gehenden Ausgleichung elektrischer Spannungsunterschiede.*

Was zunächst den zweiten dieser beiden Sätze betrifft, so findet er seine Bestätigung nicht bloss in den Ergebnissen meiner Versuche und in unzähligen längst bekannten durch galvanische Versuche gewonnenen Thatsachen, sondern auch in den mannigfaltigsten durch gemeine Elektricität hervorzurufenden Erscheinungen. So entstehen elektrische Ströme nicht nur in den Entladungs-

drähten geladener elektrischer Flaschen, wobei *entgegen-*
gesetzte elektrische Spannungen von nahe *gleicher Grösse*
 zur Ausgleichung kommen; sondern sie stellen sich auch
 in Leitdrähten ein, welche Räume mit einander verbind-
 en, in denen wie immer entstandene freie elektrische
 Spannungen von *ungleicher Grösse*, wenn auch von *glei-*
cher Art, vorhanden sind, wofür die elektrischen Strö-
 mungen in dem den Conductor (das Reibkissen) einer
 bewegten Elektrisirmaschine mit dem Erdboden verbind-
 enden Leitdraht, so wie in solchen Leitdrähten, durch
 welche zwei in hinreichender Entfernung über einander
 befindliche beliebige Stellen der Atmosphäre mit einan-
 der in Communication gesetzt werden, als Beispiele
 dienen können.

Der erste obiger Sätze ist nur eine Bestätigung des-
 sen, was bereits seit geraumer Zeit von den sorgsamsten
 und gewissenhaftesten Experimentatoren als Resultat ih-
 rer Untersuchungen ausgesprochen worden ist. Da ich
 die Beweiskraft der in den vorigen Abschnitten dieser
 Abhandlung mitgetheilten Thatsachen, zumal in ihrer
 Gesammtheit betrachtet, zu Gunsten der wirklichen Exi-
 stenz der Contactelektricität für nicht zweifelhaft halten
 zu dürfen glaube, so wird der nachfolgende Versuch,
 den Gesetzen dieser geräuschlosen, aber mächtigen Elek-
 tricitätsentwicklung etwas näher zu kommen, gerecht-
 fertigt erscheinen.

Dass es eine elektrische Spannungsreihe für die
 reinen Metalle gebe, halte ich nach den Ergebnissen
 meiner eigenen Versuche, welche mit denen anderer
 Forscher in gutem Einklange stehen, für unbestreitbar,
 wenn auch für die völlig sichere Feststellung derselben
 noch anderweitige mit allen bekannten Metallen im che-
 misch reinen Zustande anzustellende Versuche zu wün-
 schen sind. Erwägt man nun, dass nach den im vo-
 rigen Abschnitt mitgetheilten Erfahrungen auch Wasser-
 stoff, Chlor und Brom Körper sind, durch deren Berüh-
 rung mit Metallen eine ansehnliche Elektricitätsentwicke-

lung veranlasst wird, so kann die Folgerung nicht zu gewagt erscheinen, dass alle chemisch einfachen Körper sich zu einer fortlaufenden Spannungsreihe zusammenfügen, deren Endglieder muthmasslich der Wasserstoff auf der positiven und der Sauerstoff auf der negativen Seite sein mögen. Zwar gehören einige unter den elementaren Körpern zu der Classe der sogenannten elektrischen Nichtleiter, und diese können daher zur Erzeugung und Fortleitung elektrischer *Strömungen* nicht tauglich sein; indessen ist es nicht undenkbar, dass ihre elektromotorische Kraft sich elektroskopisch möge wahrnehmen lassen, wenn man, was freilich nur bei festen und flüssigen Körpern anführbar ist, durch eine hinreichende Dimensionsverkleinerung derselben ihren Leitungswiderstand so weit vermindert, dass die an ihnen bei der Berührung mit andern Körpern frei werdende Elektrizität durch eine Ableitung fortgeführt werden kann. In der That haben bekannte Versuche längst ergeben, dass selbst die besten Isolatoren, z. B. Harze, in sehr dünnen Lagen zu Leitern werden, was, wie mir scheint, eine sehr bemerkenswerthe Analogie zwischen den Bewegungen der Elektrizität und denen des Lichts und der strahlenden Wärme begründet. So habe ich denn auch wahrgenommen, dass die untere Platte meines Condensators durch auf der Deckelplatte desselben liegendes Schwefelpulver, bei gehöriger ableitender Berührung desselben, mit einer zwar schwachen, aber doch, wie ich glaube, nicht zweifelhaften, negativ elektrischen Spannung geladen wurde, so dass also der Schwefel das Kupfer positiv erregt haben, selbst aber negativ elektrisch geworden sein musste. Damit gasförmige Körper sich elektromotorisch wirksam erweisen können, ist offenbar erforderlich, dass sie in hinreichender Quantität zum Anhaften an den festen Körperflächen, auf welche sie wirken sollen, gebracht werden, wie das unter andern bei meinen Versuchen mit Wasserstoff der Fall war. Bei einer Lösung der Gase in Wasser aber wird

es wesentlich darauf ankommen, ob dasselbe auch eine genügende Menge von denselben aufzunehmen vermag, deren Mass denn freilich wieder davon abhängig sein muss, ob der feste Körper auf das Gas, mit welchem derselbe in Contact gebracht werden soll, eine merklich verdichtende Wirkung ausübt oder nicht. Offenbar kann es nur der Nichterfüllung dieser Bedingung zugeschrieben werden, dass in Schönbein's Versuchen das Sauerstoffgas auf Platin, Gold und Silber, und das Wasserstoffgas auf die beiden letzteren Metalle keine wahrnehmbare elektromotorische Wirkung ausübte. Dass diese Ansicht die richtige sei, zeigt auch besonders deutlich die von mir auf elektroskopischem und galvanischem Wege wahrgenommene elektromotorische Wirksamkeit der liquiden Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Kohlensäure.

Nehmen wir nun die Existenz einer aus den einfachen Körpern zusammengesetzten elektrischen Spannungsreihe als durch die Erfahrung wenigstens überwiegend wahrscheinlich gemacht an, so müssen wir, bei dem merkwürdigen Parallelismus, welchen die Körper in ihren elektrischen und chemischen Eigenschaften zeigen, weiter schliessen, dass, wenn sich zwei einfache Körper chemisch mit einander verbinden, der daraus hervorgehende zusammengesetzte Körper, wie in seinen chemischen, so in seinen elektrischen Eigenschaften keinem seiner Bestandtheile völlig gleichen könne, sondern darin von einem jeden derselben gewisse Abweichungen zeigen müsse. Wir können in dieser Beziehung drei Hauptfälle für binäre Verbindungen unterscheiden; der zusammengesetzte Körper wird nämlich hinsichtlich seiner elektromotorischen Eigenschaften entweder dem einen, oder dem andern seiner Bestandtheile näher, oder zwischen beiden in der Mitte stehen, je nachdem der eine oder der andere oder keiner von beiden chemisch in ihm vorwaltend ist. Führen wir nun diese Betrachtungsweise weiter fort, so gelangen wir zuletzt zu dem

allgemeinen Schluss, dass die elektromotorischen Eigenschaften aller zusammengesetzten Körper sowohl durch die *Qualität*, als durch die *Quantität* der in ihnen enthaltenen elementaren Bestandtheile eben so bedingt werden, wie es mit ihren chemischen Eigenschaften der Fall ist; und hieraus ergibt sich denn weiter von selbst, dass in die elektrische Spannungsreihe der einfachen Körper die zusammengesetzten, als mit mittleren elektromotorischen Fähigkeiten begabt, sich nach dem Gesetze ihrer chemischen Zusammensetzung einordnen müssen, und dass demnach alle Körper, die einfachen und zusammengesetzten, sich zu einer einzigen grossen elektrischen Spannungsreihe zusammenfügen, deren Endglieder, wie ich bereits erwähnt habe, muthmasslich der Wasserstoff und der Sauerstoff sind.

Es kann wohl keinen Augenblick verkannt werden, von welcher ausserordentlichen Bedeutung es für die Elektrizitätslehre sein würde, wenn die Existenz eines so umfassenden Gesetzes, wie die durch Induction so eben erschlossene allgemeine elektrische Spannungsreihe es offenbar sein würde, auf dem Wege der Erfahrung durch unbestreitbare Thatsachen zur Gewissheit erhoben werden könnte. Die Aufforderung aber, dieses hypothetische Gesetz der schärfsten Prüfung zu unterwerfen, muss um so dringender erscheinen, da bekanntlich eine grosse Zahl der ausgezeichnetsten Physiker die Existenz desselben gänzlich in Abrede stellt. Leider ist jedoch der gegenwärtige Vorrath von darauf bezüglichen Thatsachen keinesweges zureichend, um über diesen Gegenstand zu einer vollkommen sicheren Entscheidung zu gelangen. Wie viel indessen hierin auch noch zu thun übrig bleiben mag, so will ich doch nicht unterlassen, diejenigen der mir bekannten Thatsachen hier neben einander zu stellen, welche, wie mir scheint, für die Existenz des fraglichen Gesetzes mindestens eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit begründen. Der Kürze des Ausdrucks wegen werde ich das positive Ende der Reihe

stets das obere nennen, und demgemäss z. B. von dem Zinne sagen, es stehe in der Reihe unter dem Zink.

Wenn nun eine alle Körper umfassende und auf die chemischen Beschaffenheiten derselben sich gründende elektrische Spannungsreihe wirklich existirt, so folgt daraus mit Nothwendigkeit:

A) dass alle aus zwei einfachen Stoffen zusammengesetzten Körper in der Spannungsreihe zwischen ihren elementaren Bestandtheilen stehen müssen. Die Erfahrung bestätigt dieses *):

- 1) an den Metalloxyden; sie stehen sämmtlich, so weit sie elektromotorisch untersucht worden sind, unter den in ihnen enthaltenen Metallen. So steht Kupferoxyd unter Kupfer, Manganoxyd unter Mangan, Zinnoxid unter Zinn, Eisenoxyd unter Eisen u. s. w.
- 2) an den Schwefelmetallen; Kupferkies steht unter Kupfer, Bleiglanz unter Blei, Arsenikkies unter Arsenik, Eisenkies unter Eisen, Kobaltkies unter Kobalt u. s. w. Der Schwefel aber steht in der Reihe ohne Zweifel sehr tief.
- 3) an dem Kohlenmetall Stahl, welcher zwischen Eisen und Kohle steht.
- 4) an den Chlormetallen. Nach meinen Versuchen steht Platinchlorid unter Platin, Chloreisen (Chlorür und Chlorid) unter Eisen, Chlorzinn (Chlorür und Chlorid) unter Zinn, Chlorkupfer unter Kupfer, Chlormangan unter Mangan. Da Kalium, Natrium und Barium ohne

*) Leider ist Marianini's Spannungsreihe der festen Körper, die ausgedehnteste unter allen bekannt gewordenen, aus *galvanischen* (nicht aus elektroskopischen) Versuchen abgeleitet, und kann daher, nach den in den vorigen Abschnitten mitgetheilten Erfahrungen, nicht für völlig richtig gelten. Daraus mögen sich die Anomalien erklären, die sie enthält.

Zweifel sehr hoch in der Reihe stehen, so kann man auch behaupten, dass Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium unter den genannten Metallen stehen. Der Chlor aber wird seine Stelle ohne Zweifel in der Nähe des Sauerstoffs haben *).

- 5) an dem Jodmetall Jodkalium, welches unter Kalium steht, während das Jod dem Chlor nahe stehen wird.
- 6) an den Metalllegirungen; Messing steht zwischen Zink und Kupfer. Ich darf hier jedoch nicht unerwähnt lassen, dass einige Physiker das Zinkamalgame positiv gegen Zink gefunden haben **). Hiergegen ist aber zu erinnern: 1, dass dieses Resultat sich nicht auf elektroskopische Versuche gründet; 2, dass die galvanisch untersuchten Amalgame sicher nicht chemisch rein gewesen sind. Sollten sie aber auch nur eine Spur von Kalium, Natrium u. s. w. enthalten haben, so würde sich ihre Positivität aus H. Davy's Beobachtung erklären, dass Quecksilber, welches solche Spuren enthält, dadurch sehr positiv wird, eine Erscheinung, welche für die Existenz der Spannungsreihe spricht.
- 7) am Wasser; es steht zwischen Wasserstoff und Sauerstoff.
- 8) Die von mir elektroskopisch und galvanisch untersuchten Säuren stehen, wie meine Versuche ergeben haben, alle mehr und weniger tief in der Reihe; keine von ihnen hat einen positiven Charakter.

*) Dass es sehr tief steht, beweisen Schönbein's Versuche. S. d. vor. Abschn.

**) Dove Repertorium. 1, 183.

- B) Dass die zusammengesetzteren Körper in der Spannungsreihe zwischen ihren näheren Bestandtheilen stehen müssen. Alle von mir untersuchten Salzlösungen zeigen in der That dieses Verhalten. So steht z. B. Salpeter zwischen Aetzkali und Salpetersäure, schwefelsaurer Kalk zwischen Kalkwasser und Schwefelsäure; alle Metallsalze stehen über den in ihnen enthaltenen Säuren, und dabei so tief, dass man ihren Oxyden nothwendig höhere Stellen anweisen muss.
- C) Dass die Metalloxyde unter den Oxydulen, die Chloride unter den Chlorüren stehen müssen u. s. w. Meine Versuche zeigen wenigstens das Letztere beim Zinnchlorid, welches unter dem Zinnchlorür, und beim Eisenchlorid, welches unter dem Eisenchlorür steht.
- D) Dass Verbindungen zweier Elemente, die beide in der Reihe unter oder über einem dritten stehen, ihrerseits ebenfalls unter oder über diesem dritten stehen müssen. Meine Versuche zeigen, dass z. B. Kohlensäure und Oxalsäure, gleichwie Kohle und Sauerstoff es ohne Zweifel thun, unter Platin stehen. Eben so steht Messing über dem Platin.
- E) Dass die auf einer und derselben Oxygen-, Chlor-, Jod-, Schwefel-Stufe stehenden Körper unter sich Reihenfolgen bilden müssen, welche der Spannungsreihe ihrer Radicale gleichlaufend sind, insofern nämlich bei der Berührung z. B. zweier Chlorüre oder Chloride gleiche Mengen von Chlor einander entgegenwirken, sich daher im Effect aufheben und als Resultat die Wirkung der beiden Radicale hervortreten lassen müssen. Meine Versuche geben in dieser Beziehung die Reihen:

Zinnchlorür, Eisenchlorür, Manganchlorür;

Chlornatrium, Chlorbarium, Zinnchlorid *), Kupferchlorid, Platinchlorid;
Aetzkali, (Aetzammoniak), Aetzkalk, Aetzbaryt.

Ohne Zweifel würden sich der Thatsachen, die für die Existenz einer allgemeinen Spannungsreihe zeugen, noch mehrere herbeiziehen lassen. Indessen bleibt hier jedenfalls noch viel zu thun übrig und dem Versuche ein weites Feld geöffnet, welches aber leider mit unsern jetzigen elektroskopischen Hilfsmitteln wohl nicht befriedigend bearbeitet werden kann. Erst dann, wenn wir Instrumente besitzen werden, durch deren Hülfe die beim Contact heterogener Körper auftretenden elektrischen Spannungen sich mit Zuverlässigkeit und Genauigkeit in Zahlen angeben lassen, werden wir dahin gelangen können, die elektrischen Contacterscheinungen in ihrem Zusammenhange zu überschauen, wenigstens bei allen den Körpern, deren chemische Zusammensetzung sicher genug bekannt sein wird.

Nehmen wir, auf die so eben dargelegten Gründe gestützt, die Existenz einer allgemeinen Spannungsreihe als wenigstens sehr wahrscheinlich an, so wird es höchst wichtig, den wahren Sinn des darin sich aussprechenden Gesetzes nicht zu missdeuten. Hier ist nun zuerst zu bemerken, dass eine solche Spannungsreihe in dreifacher Hinsicht gewissermassen nur etwas Ideales sein kann, insofern wir auf die *Wirkungen* sehen, welche aus der gegenseitigen Berührung heterogener Körper hervorgehen. Denn solche Wirkungen können in drei Fällen, wenn nämlich die sich berührenden Körper elektrische Nichtleiter sind, oder wenn sie chemisch auf einander wirken, oder wenn ihre elektromotorischen Kräfte allzu geringe Intensitäten besitzen, überhaupt

*) Das Eisenchlorid fügt sich nicht in diese Reihe; es steht vielmehr so tief, dass man versucht sein könnte, es für ein Superchlorid zu halten.

nicht zum Vorschein kommen. Was jedoch den ersten und dritten Fall betrifft, so werden sich die Grenzen unserer Wahrnehmungen mit der Vervollkommnung unserer elektroskopischen Hilfsmittel beständig erweitern, da das wirkliche Vorhandensein einer Elektricitätsentwicklung in beiden Fällen nicht bezweifelt werden kann; was aber den zweiten Fall betrifft, so muss ich es, aus weiter unten zu entwickelnden Gründen, in der That für wahrscheinlich halten, dass bei der chemischen Verbindung (oder Zersetzung) zweier Körper keine *der Fortpflanzung fähige* electrische Bewegung hervorgerufen werde.

Die wahre Bedeutung einer allgemeinen Spannungsreihe ist nun ohne Zweifel keine andere, als diese: *dass von je zwei einander berührenden heterogenen Körpern* (die nicht chemisch auf einander wirken) *der in der Reihe höher stehende positive, der in ihr tiefer stehende negative Elektricität annimmt.* Die Reihe ist daher, an sich betrachtet, eine von ihrem einen Endgliede zum andern stetig fortlaufende; sie besitzt keinen Indifferenzpunkt in ihrer Mitte, und enthält überhaupt keine realen, aus materiellen Verschiedenheiten der Körper abzuleitenden (keine absoluten, nur relative) Gegensätze. Nur wenn irgend ein Körper besonders herausgehoben wird, theilt sich die Reihe, in Beziehung auf diesen, in eine positive und eine negative Seite. Man kann daher den Sauerstoff füglich als den mindest positiven Körper bezeichnen.

Gehen wir von dem *Qualitätsverhältniss* in der Reihe zu dem in ihr bestehenden *Intensitätsverhältniss* über, so ergibt sich die merkwürdige Thatsache, dass dasselbe dem Gesetze der Reihenfolge *nicht* entspricht; die Erfahrung führt uns vielmehr ungezwungen zu dem allgemeinen Schluss, dass den elektromotorischen Kräften der verschiedenen Körper Intensitäten eigen sind, die von der Stellung der Körper in der *allgemeinen*

Spannungsreihe völlig unabhängig sind *). Als Beweis für diese Behauptung kann im Grunde jede aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehende galvanische Kette angesehen werden, da der in einer solchen vorhandene normale elektrische Strom **) nur aus einem Uebergewicht der Intensität der durch den Metallcontact entwickelten Elektricität über der Intensität der durch den Contact der Metalle mit der Flüssigkeit entwickelten hervorgehen kann. Die von mir nachgewiesene Existenz bloss aus Flüssigkeiten zusammengesetzter *wirksamer* galvanischer Ketten wird als ein Beweis von der Intensitätsverschiedenheit in den elektromotorischen Kräften sogar der zu einer und derselben grossen Classe gehörigen Körper, der flüssigen, nicht abgewiesen werden können, und begründet daher eine sehr merkwürdige Verschiedenheit zwischen den starren und flüssigen Elektricitätsleitern. Genau genommen aber wird durch jede wirksame galvanische Kette, sie mag aus was irgend für Stoffen und aus jeder beliebigen Zahl von Gliedern bestehen, das Vorhandensein der in Rede stehenden Intensitätsverschiedenheit in den elektromotorischen Kräften der Körper herausgestellt. Ich kann hier nicht unterlassen, an die S. 48 u. 91 besprochenen viergliedrigen Ketten zu erinnern, deren Bedeutung für die Theorie der Contactelektricität ich am angef. Orte schon hervorzuheben mir erlaubt habe. Da wir nun wissen, dass in der Reihenfolge der elementaren metallischen Elektromotoren die Intensität (Spannung) der durch gegenseitige Berührung je zweier von ihnen entwickelten Elektricität ihrem gegenseitigen Abstände in der Spannungsreihe genau proportional ist, so fragt es

*) Die thermomagnetische Reihe der Metalle zeigt nach Seebeck (P. A. 6, 134) ein ähnliches Verhalten.

**) Ist der Strom der Kette nicht normal, d. h. nicht dem Metallcontact entsprechend, so ist dieses wenigstens nicht ursprünglich der Fall, sondern stets Folge materieller Veränderungen an den von der Flüssigkeit berührten Metallflächen.

sich, wie sich andererseits die zusammengesetzten Körper in dieser Beziehung sowohl gegen jene, als auch gegen einander verhalten mögen. Die Gesammtheit meiner elektroskopischen und galvanischen Versuche hat mich hinsichtlich dieser gegenseitigen elektrischen Intensitätsbeziehungen der Körper zu der Ansicht geführt:

- 1) Dass (um dieses noch einmal zu wiederholen) die chemisch einfachen Metalle eine elektrische Spannungsreihe bilden, in welcher die Spannungsgrößen sich von einem Intervall zum andern summiren, so dass also die Spannungsdifferenz zwischen den Endgliedern der Reihe der Summe aller einzelnen in derselben vorhandenen Spannungsdifferenzen gleich ist. Es muss übrigens wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass auch die mit einem metallischen Habitus begabten Metalloxyde und Schwefelmetalle dem Intensitätsgesetze der Reihe unterworfen seien, da es nicht möglich zu sein scheint, durch eine Combination eines derselben mit zwei heterogenen Metallen wirksame elektrische Ketten zu bilden.
- 2) Dass alle zu einer und derselben Classe gehörenden Verbindungen der einfachen Metalle mit irgend einem nicht metallischen einfachen Körper, und eben so die der zu einer Classe gehörenden binären Verbindungen jener mit irgend einer andern binären Verbindung u. s. w. Spannungsreihen bilden, welche auch in Beziehung auf das Intensitätsverhältniss, nicht bloss hinsichtlich der Qualität der Erregung, der Spannungsreihe ihrer metallischen Radicale gleichlaufend sind. Solche Spannungsreihen würden demnach unter andern die Reihe sämmtlicher Oxydule der einfachen Metalle, die Reihe ihrer Oxyde, die Reihe ihrer Chbrüre, die Reihe ihrer Chloride, die Reihe der saligen Verbindungen der Oxydule mit einer und derselben Säure in einem und demselben Verhältnisse u. s. w. sein.

- 3) Dass die Intensitäten der elektromotorischen Kräfte der Körper mit den Graden ihrer Zusammensetzung abnehmen, so dass sie bei den einfachen Körpern am grössten, bei den zusammengesetztesten am schwächsten sind.
- 4) Dass in Beziehung auf einen einzelnen elementaren Körper (z. B. Platin) die zusammengesetzten Flüssigkeiten sich in eine gegen denselben positive und eine negative Gruppe theilen, und darin eine der Intensität und Qualität der elektrischen Erregung mit jenem einfachen Körper zugleich entsprechende Reihenfolge bilden, ohne dass, wie es scheint, in dieser Beziehung der Grad der Zusammensetzung der Flüssigkeiten von Einfluss wäre.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Sätze nur als der allgemeine Ausdruck von zusammengehörigen Gesetzen zu betrachten sind, welche aus den oben bereits erörterten Gründen, in dieser Allgemeinheit an den Körpern von uns nicht erkannt werden können. Es ist vielmehr nur zu wahrscheinlich, dass eine grosse Zahl von Körpern unserer Erforschung ihrer elektromotorischen Eigenschaften sich für immer entziehen wird. Die Bestätigung jener Aussagen wird daher immer nur eine mehr oder minder beschränkte sein können. Indessen giebt es doch auch ausser den aus den Ergebnissen meiner Versuche entnommenen Gründen noch andere, welche meine Ansichten über den fraglichen Gegenstand als naturgemäss erscheinen lassen dürften. Vergleichen wir z. B. zwei elementare Körper, namentlich zwei Metalle, mit ihren Oxydulen, so können, wenn beide Oxydule mit einander in Berührung treten, die gleichen Sauerstoffmengen auf beiden Seiten keine elektromotorischen Wirkungen äussern, da dieselben sich vollständig aufheben; es bleibt daher nur die Action zwischen den heterogenen Metallatomen als eine wirksame übrig. Diese sollte aber schon deswegen der elektrischen Action zwischen nichtoxydirten Atomen derselben Metalle an

Intensität nicht gleichkommen können, weil die Gegenwart der Sauerstoffatome jedenfalls als ein Hinderniss dabei betrachtet werden muss. Dieses Hinderniss muss nothwendig mit der Menge der vorhandenen Sauerstoffatome zunehmen, und demnach sollte die elektrische Action zwischen den Oxyden zweier Metalle noch schwächer ausfallen, als die zwischen ihren Oxydulen. Indessen vermögen wir gegenwärtig noch nicht einmal eine leise Vermuthung über die Umstände zu gewinnen, von denen es abhängt, ob die Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff mit einem wesentlich metallischen Habitus begabt ist oder nicht; der Einfluss dieser Verschiedenheit aber auf das elektromotorische Verhalten des Oxyds ist so unzweifelhaft, dass es sogar wahrscheinlich (um nicht zu sagen gewiss) ist, dass die mit metallischem Habitus begabten Metalloxyde hinsichtlich der Intensität ihrer elektromotorischen Kräfte mit den regulinischen Metallen in einer Linie stehen. Ganz ähnlich verhält es sich mit den Schwefelmetallen, und die vorhin entwickelte Betrachtungsweise kann daher wenigstens für eine allgemeine nicht gelten, obgleich sie, wenn man sie weiter fortführt und z. B. auch auf die salzartigen Verbindungen der Metalle ausdehnt, in der That viel Ansprechendes hat. Sie scheint auch auf die vierte meiner obigen Aussagen einiges Licht zu werfen, da es nach ihr begreiflich erscheint, dass zusammengesetzte Flüssigkeiten, die mit einem Metalle (Platin) in Berührung kommen, nach der Gesamtheit ihrer elementaren Bestandtheile auf dieses, und umgekehrt dieses auf jene, wirken müsse.

Fassen wir alle hierher gehörigen Erscheinungen ins Auge, so müssen wir es ohne Zweifel für sehr wahrscheinlich halten, dass die elektromotorischen Kräfte der Körper vorwaltend von ihrer *Dichtigkeit* abhängig seien. Je dichter zwei einander berührende heterogene Körper sind, desto grösser wird ihre Berührungsnähe, desto intensiver ihre gegenseitige Molecularwirkung ausfallen.

Mit der Zusammensetzung aber nimmt im Allgemeinen die Dichtigkeit der Körper ab; mit dieser muss es daher auch die Intensität der Molecularwirkung und somit auch der elektrischen Wirkung derselben thun, da die letztere wohl nicht anders, denn als eine besondere Art der Aeusserung von jener betrachtet werden kann. Freilich gelangt man auf diesem Wege zu der Folgerung, dass die Dichtigkeiten der Körper nicht einfach ihren specifischen Gewichten proportional seien, eine Folgerung, die sich übrigens durch die Betrachtung wird rechtfertigen lassen können, dass sehr wohl in zwei gleich grossen Räumen eine gleiche Menge ponderabler Materie verbunden mit einer ungleichen Dichtigkeit derselben als vorhanden gedacht werden kann, wenn man, was nach den Erscheinungen der Krystallisation obnehin unvermeidlich zu sein scheint, den kleinsten Theilchen der in jenen beiden Räumen enthaltenen Materie verschiedene Gestalten und Grössen beilegen darf.

Eine besondere Beleuchtung verdient in Beziehung auf unsern Gegenstand noch die wässrige Lösung der Körper. Die elektromotorische Kraft derselben ist offenbar eine aus der des Wassers und der des gelösten Körpers zusammengesetzte. Da jedoch jene wegen der geringen Dichtigkeit des Wassers als sehr geringfügig angesehen werden muss, so wird sie (wie auch die Versuche es zeigen) durch diese wohl fast immer verdeckt werden. Immer aber wird, wie man glauben muss, die wässrige Lösung eines Körpers eine ungleich geringere elektromotorische Kraft, als derselbe Körper im selbstflüssigen Zustande besitzen.

Wenn die Intensität der elektromotorischen Kraft der Körper eine Function der Dichtigkeit derselben ist, so folgt, dass sie bei einem und demselben Körper nicht nur nach seinen verschiedenen Aggregatzuständen, sondern nach seinen verschiedenen Temperaturen verschieden sein müsse. Indessen ist hierbei nicht zu übersehen, dass der Wärmezustand der Körper für sich ein auf ihre

elektromotorischen Kräfte in bedeutendem Masse influirenden Moment ist. Die Erfahrung giebt uns über diese Verhältnisse noch zur Zeit keinen Aufschluss; vom Standpunkte der Theorie aus aber lässt sich darüber, wie mir scheint, nicht einmal vermuthungsweise etwas äussern. Versuche über die Wirkungen galvanischer Ketten in verschiedenen Temperaturen dürften freilich mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft sein, scheinen mir aber für die Erweiterung unserer Einsichten in die fraglichen Erscheinungen unentbehrlich zu sein.

Als eine allgemeine Erläuterung dessen, was ich im Vorigen über die Abhängigkeit der Intensität der elektromotorischen Kräfte der Körper von ihrer Dichtigkeit und chemischen Constitution gesagt habe, darf ich wohl die stufenweise Abnahme anführen, welche wir in den Wirkungen der dreigliedrigen galvanischen Ketten wahrnehmen, je nachdem dieselben aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit, oder aus einem Metalle und zwei Flüssigkeiten, oder endlich aus drei heterogenen Flüssigkeiten zusammengesetzt sind. Der kräftigsten Contactwirkung entspricht die stärkste, der unkräftigsten Contactwirkung die schwächste Kettenwirkung. Jene findet sich bei den Metallen, diese bei den Flüssigkeiten; in der Mitte zwischen beiden steht die Contactwirkung zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit. Von den in Rede stehenden Flüssigkeiten unterscheidet sich jedoch, wie bekannt, sehr wesentlich das Quecksilber, welches mit den übrigen Metallen ganz in gleicher Linie zu stehen scheint, und daher dasselbe auch für diese im Zustande der Schmelzung vermuthen lässt.

Ich habe gegenwärtig noch Einiges über ein drittes bei der elektrischen Wirkung des Contacts heterogener Körper in Betracht kommendes Moment, nämlich über die *Quantität* dieser Wirkung, verglichen mit ihrer Intensität, zu sagen. Schon am Schlusse des ersten Abschnittes dieser Abhandlung habe ich mich über den höchst bedeutungsvollen Unterschied, der zwischen die-

sen beiden Momenten statt findet; ausgesprochen, - und kann mich jetzt daher füglich auf das dort Gesagte beziehen. Als den unzweideutigsten Beweis für das wirkliche Vorhandensein des fraglichen Unterschiedes kann man, glaube ich, die gänzliche Wirkungslosigkeit aller wahrhaft zweigliedrigen elektrischen Ketten ansehen. Betrachten wir zuerst die aus zwei festen heterogenen Leitern gebildeten Ketten dieser Art, so ist es eine unzweifelhafte Wahrheit, dass eine bloße Verschiedenheit in der Grösse des Querschnitts der beiden Berührungsstellen einen elektrischen Strom in denselben zu erzeugen durchaus nicht fähig ist. Gleichwohl steht unverkennbar die Quantität der Elektricitäts-erregung in den beiden Berührungsstellen im directen Verhältniss zur Grösse der Querschnitte derselben. Wir können diesen Zustand vielleicht nicht ganz unpassend mit dem einer in einer zweiseitigen offenen Röhre befindlichen Flüssigkeit vergleichen, welche, wie verschieden auch der Querschnitt beider Schenkel sei, in beiden sich doch auf vollkommen gleicher Höhe erhält. Eine Bewegung dieser Flüssigkeit tritt nur dann ein, wenn in dem einen von beiden Schenkeln der Druck auf die Oberfläche der Flüssigkeit entweder vergrössert oder vermindert wird. So muss auch, wenn in unserer zweigliedrigen Kette eine Bewegung der Elektricität eintreten soll, an einer von den beiden Berührungsstellen eine Aenderung des Drucks, d. h. der Intensität der daselbst vorhandenen elektrischen Action, eine Spannungsänderung, auf irgend eine Weise hervor gebracht werden. Geschieht dieses (z. B. durch Erwärmung oder Erkältung), so setzt sich augenblicklich die Elektricität in eine der Richtung nach dem durch die stärkere Spannung ausgeübten Drucke entsprechende Bewegung. Auch wenn man, wie ich es in der That thue, die elektrische Bewegung zu der Gattung der schwingenden Bewegungen zählt, wird man aus dem so eben Gesagten ohne Mühe erkennen, dass eine solche nur aus Intensitäts- (d. i. Spannungs-) Verschiedenheiten, nie

aber aus blossen Quantitätsverschiedenheiten entspringen könne.

Um die vorgetragenen Grundsätze einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen, habe ich äusserst zahlreiche Versuche mit solchen zweigliedrigen Ketten, die aus einem Metall und einer Flüssigkeit bestehen, angestellt, und zwar nach folgender Einrichtung. Zwei runde homogene Metallstäbchen, von 3 bis 5 Millimeter Durchmesser und etwa 1 Decimeter Länge, wurden in einem passenden Gestelle vermittelst Fäden so aufgehängt, dass sie bequem in ein unter ihnen befindliches und mit einer Flüssigkeit gefülltes Glas zu beliebiger Tiefe eingesenkt und in jeder Stellung befestigt werden konnten. Ihre gegenseitige Entfernung betrug gewöhnlich etwa 20 Millimeter. Solcher Stäbchenpaare habe ich vorzugsweise vier, nämlich von Zink, Zinn, Kupfer und Platin, angewandt. Die ersteren drei Stäbchenpaare bestehen aus chemisch reinen Metallen; ich verdanke diese der freundschaftlichen Güte des Herrn Prof. F. Wöhler. Als Flüssigkeit habe ich Schneewasser gebraucht, welchem einige Tropfen einer Säure, eines Alkali oder einer neutralen Salzlösung zugesetzt wurden. Die aus der Flüssigkeit hervorragenden Enden der Metallstäbchen standen mit dem Multiplicator in Verbindung. Wenn nun das eine von zwei homogenen Stäbchen ein, zwei, drei, vier und noch mehrere Male tiefer, als das andere in die Flüssigkeit eingesenkt war, so musste die elektrische Action zwischen demselben und der Flüssigkeit unfehlbar der Quantität nach das Doppelte, Dreifache, Vierfache und Mehrfache von der zwischen dem andern Stäbchen und der Flüssigkeit statt findenden betragen. Nie habe ich jedoch in Folge dieses Unterschiedes eine Ablenkung der Multiplicatornadel eintreten sehen. Wenn eine solche erfolgte, so lag ihr erweislich immer eine andere Ursache zum Grunde. Ein gleichzeitiges Einsenken der beiden Stäbchen z. B. erwies sich als eine sehr wirksame, und zwar auch in den Fällen, in wel-

chen keine materielle (chemische) Veränderung an der Oberfläche des zuerst eingesenkten Stäbchens mit Grund vorausgesetzt werden konnte. Die dabei beobachteten Erscheinungen übergehe ich hier vorläufig, werde sie jedoch weiter unten noch ausführlicher erörtern. Nach diesen Erfahrungen kann die Wirksamkeit der aus zweigliedrigen Elementen bestehenden Säule Zamboni's, meiner Ueberzeugung nach, nur auf solchen geringen und zwar ungleichförmigen materiellen Oberflächenänderungen beruhen, wie sie schon durch die äussere Form der dazu benutzten Metallblättchen nur zu leicht veranlasst werden können. Man hat zwar auch die Elemente der von Zamboni, Erman u. A. aus Scheiben von mit Metallfolie belegtem Papier zusammengesetzten trocknen, und zwar merklich wirksamen Säulen als zweigliedrig angesehen. Dieselben sind in der That aber mindestens dreigliedrig, da sie aus Papier, Leim und Metall bestehen, wenn man auch die zwischen Metall und Papier an einer Seite bleibende Luftschicht nicht berücksichtigen will.

Im Rückblick auf die im Vorigen erörterten Erscheinungen wird es denn nun als unbestreitbar erscheinen, dass bei jeder Elektricitätsentwicklung durch den Contact heterogener Körper drei wesentlich von einander verschiedene Momente, die Qualität, die Intensität und die Quantität der elektrischen Action in Betracht kommen; die erstere bedingt die *Richtung* der zum Vorschein kommenden elektrischen Bewegung, die zweite ihre *Spannung* und die dritte die *Menge* der bewegten Theilchen.

Ich würde mich sehr glücklich schätzen, wenn es mir gelungen sein sollte, durch den Inhalt des Vorhergehenden zur Vorbereitung einer tieferen Kenntniss der Gesetze der Contactelektricität Einiges beigetragen zu haben. Ein redliches, durch keine Lieblingsansicht gestörtes Streben nach Wahrheit hat mich bei allen meinen Untersuchungen geleitet, und dieses wird man nicht verkennen wollen, wie sehr man etwa auch sonst

von den Ansichten, welche sich mir auf meinem Wege ungesucht dargeboten haben, abweichen mag.

Für das, was ich jetzt noch folgen lassen werde, habe ich indessen wohl ganz besonders die Nachsicht der Physiker in Anspruch zu nehmen. Nicht ohne Scheu betrete ich ein fast ganz hypothetisches Gebiet. Wie sehr ich aber auch anerkenne, dass es des wissenschaftlichen Naturforschers erstes und wichtigstes Geschäft bleiben muss, in der ihn umgebenden Natur das *Gesetzmässige* aufzusuchen, und sein Hauptstreben auf die Gewinnung allgemeiner Theorien, d. i. Zurückführungen aller im engeren Sinne zusammengehörigen Naturerscheinungen auf bestimmte Grundgesetze, zu richten, so vermag ich doch auch die Frage nach den tiefer liegenden *Ursachen* der Naturerscheinungen nicht ganz zurückzuweisen. Zu allen Zeiten hat sich das Bedürfniss des menschlichen Geistes, tiefer in das Innere der Sinnewelt einzudringen, kund gegeben; und wenn auch aus dem Streben nach Befriedigung dieses Bedürfnisses nur zu häufig grosse Irrthümer und weite Verirrungen von dem allein sicher zum Ziele führenden Wege der Naturforschung — Aufsuchung von Thatsachen und deren logische Verknüpfung — hervorgegangen sind, so liegt darin doch kein Grund, jenes Bedürfniss des Geistes ganz uubersichtlich zu lassen. Zudem ist nicht nur die Gefahr, in solche Verirrungen zu gerathen, bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft unvergleichbar geringer, als zu irgend einer früheren Zeit, insofern jede wissenschaftliche Aeusserung bei der jetzigen allgemeinen Ueberwachung des ganzen Wissenschaftsgebietes sofort ihre richtige Würdigung findet; sondern es ist sogar nicht zu verkennen, dass die neuere Ausbildung mancher Theile der Wissenschaft, z. B. der Optik, von der Entwicklung hypothetischer Ansichten über das Innere der Körperwelt gar nicht getrennt werden kann.

Ganz besonders nun fordert, wie mich dünkt, der gegenwärtige Zustand der Elektrizitätslehre zu Bemühun-

gen auf, über das, was wir das elektrische Princip nennen, zu, dem vorhandenen reichen Vorrathe von That-
sachen und den sicher festgestellten Gesetzen der elektrischen Erscheinungen entsprechenden, Vorstellungen zu gelangen. Eine jede solche Bemühung muss aber, wenn sie irgend fruchtbringend sein soll, mit einer unbefangenen Prüfung des Vorhandenen beginnen, und darf erst dann, wenn dieses sich als unbefriedigend herausstellt, einen neuen Schritt auf so unsicherem Wege versuchen.

Demnach wird die erste Frage, die wir hier zu erörtern haben, die sein, ob wir das elektrische Princip für ein *einfaches* oder für ein *zwiefaches* halten müssen? Bekanntlich hat die Wissenschaft über diese Frage noch nicht entschieden; die elektrischen Erscheinungen lassen sich, wie es scheint, gleich gut aus einem einfachen; wie aus einem zwiefachen elektrischen Principe herleiten. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als durch Herbeiziehung entfernterer, von anderen Naturerscheinungen hergenommener Gründe zu ermitteln zu suchen, ob nicht dennoch der einen Ansicht vor der andern ein Vorzug eingeräumt werden müsse, was, wenn es der Fall sein sollte, uns allerdings bewegen müsste, jene vorzugsweise weiter auszubilden. Untersuchen wir aber, ob nicht die Erklärung der elektrischen Erscheinungen nach der einen Ansicht mehr, als die nach der andern, mit den bewährten Erklärungen anderer Naturerscheinungen übereinstimme, so ergibt sich Folgendes:

- 1) Es ist in der That nicht wohl zu begreifen, dass zwei mit einander so eng verbundene Elemente, wie zwei zu sogenannter natürlicher Elektricität vereinigte ungleichnamige Elektricitätselemente es sein müssten, durch Einwirkung freier Elemente der einen oder andern Elektricitätsart von einander sollten getrennt werden können. Im ganzen Gebiete der bekannten Thatfachen findet sich nichts

dem Analoges. Würde es z. B. irgend Jemanden einfallen, zu behaupten, dass die im Eise mit einander verbundenen Wasserstoff- und Sauerstoffatome durch die Einwirkung freien Wasserstoffs oder Sauerstoffs getrennt werden können?

- 2) Eben so kann man sich keine Vorstellung davon machen, wie zwei Wesen, die beiden Elektricitäten des Dualismus, in allen ihren Eigenschaften auf's Vollkommenste mit einander sollten übereinstimmen, und doch zugleich sich dadurch von einander unterscheiden können, dass die Elemente eines jeden dieser Wesen gegen einander Abstoßung, gegen die Elemente des andern Wesens aber Anziehung äussern. Die Natur liefert in der That nicht ein einziges Beispiel von einer so vollkommenen Uebereinstimmung zweier *nicht identischer* Wesen, wie die beiden Elektricitäten des Dualismus sie zeigen; Naturkörper aber, die mit einer inneren Abstoßung begabt sind, äussern diese auch gegen andere *ähnlich* beschaffene Körper, wenn nicht eine *chemische Verwandtschaft* zwischen ihnen Anziehung bewirkt, welche dann doch aber immer eine entschiedene *materielle Heterogenität* beider voraussetzt.
- 3) Wenn man sagt: » bei der gegenseitigen Berührung, der Reibung, dem Druck heterogener Körper wird deren natürliche Elektricität zerlegt«, so begreift man nicht, *wie* diess sollte geschehen können, da *beide* an einander geriebene oder gedrückte oder sich berührende Körper sich im natürlich elektrischen Zustande befinden, und da sonst immer zur Aufhebung des natürlich elektrischen Zustandes eines Körpers die Gegenwart *freier* Elektricität der einen oder der andern Art postulirt wird. Wenn nun schon nach 1) die Zerlegung der natürlichen Elektricität durch Einwirkung freier Elektricität der einen oder andern Art nicht zu begrei-

fen ist, wie lässt sich gar denken, dass sie geschehen könnte, ohne dass die letztere statt findet? Will man, um diese Schwierigkeit zu beseitigen, gar sagen, dass alle Körper ausser der natürlichen Elektrizität auch noch einen Ueberschuss der einen oder andern Elektrizitätsart *gebunden* enthalten, so ist nicht nur völlig unbegreiflich, wie eine solche Bindung beschaffen sein könnte, sondern dieser Voraussetzung widerspricht auch geradezu die Erfahrung, 1, dass in keinem Körper die eine Elektrizitätsart *entbunden* werden kann, ohne dass zugleich eine gleiche Menge und Intensität der andern Elektrizitätsart zum Vorschein käme, welche letztere fortgeschafft werden muss, wenn die erstere im freien Zustande sich so soll anhäufen und verdichten können, dass wir sie an ihren Wirkungen zu erkennen vermögen; 2, dass das elektrische Verhalten der Körper ein durchaus relatives ist, wie das schon aus der Existenz einer Spannungsreihe für die Contactelektrizität hervorgeht, indem jedes Glied derselben sich nach der einen Seite hin als ein positiv elektrischer, nach der andern aber als ein negativ elektrischer Körper verhält.

Alle diese Gründe gegen die Duplicität des elektrischen Principis scheinen mir von solchem Gewicht zu sein, dass man unbedenklich der Ansicht, dass das elektrische Princip ein einfaches sei, den Vorzug einräumen könne. Thun wir dieses, so liegt die andere Frage sehr nahe, ob wir hinreichenden Grund haben, mehr als *ein* imponderables Princip in der Natur anzunehmen*), oder ob es nicht vielmehr möglich sei, die Licht-,

*) Die Frage, ob es überhaupt nothwendig sei, ein Imponderabil in der Natur anzunehmen, liegt ganz ausserhalb meines Kreises. Die atomistische Naturansicht scheint die Annahme wenigstens eines solchen Wesens nicht entbehren

Wärme- und Elektricitätserscheinungen sämmtlich auf ein und dasselbe imponderable Princip zurückzuführen? Für die Licht- und Wärmeerscheinungen ist (im Sinne der Undulationstheorie beider) durch die neueren Erfahrungen über die strahlende Wärme die Identität der unwägbaren Medien, in denen die Bewegungen des Lichts und der Wärme vor sich gehen, als erwiesen anzusehen. Betrachtet man nun die Eigenschaften, welche die Optik dem *Aether* als Fortpflanzungsmittel des Lichts beilegt, genauer, so findet man nicht nur keine darunter, welche im Widerspruche mit den elektrischen Erscheinungen stände, sondern man wird sie vielmehr so beschaffen finden, dass sie sich sehr wohl als den energischen Wirkungen der Elektricität zum Grunde liegend denken lassen. Dieses wird aber nur dann wirklich der Fall sein können, wenn die elektrischen Erscheinungen ihrem Wesen nach Bewegungserscheinungen von solcher Beschaffenheit sind, dass die durch elektrische Impulse bewegten Aethertheilchen in allen Fällen, wenn der Zusammenhang der sie enthaltenden Körper durch die diese durchdringende Elektricität nicht aufgehoben wird, sich nur in der Nähe ihrer Gleichgewichtslage bewegen, wie es bei den durch Licht- und Wärmeimpulse hervorgerufenen Aetherbewegungen der Fall ist. Diese Behauptung ruht auf folgenden Gründen.

Wenn wir den Aether als das einzige imponderable Princip in der Natur ansehen, so müssen wir uns bewogen finden, denselben für das *abstossende* Princip im Innern der Körper zu halten, und uns die kleinsten Theile derselben als aus einer unauflöslichen Verbindung

zu können; in ihrer fortschreitenden Ausbildung aber schliesst sie sich den Naturerscheinungen immer befriedigender an, und rechtfertigt dadurch am besten die vielfachen Anstrengungen zu ihrer Vervollkommnung, denen die ausgezeichnetsten Gelehrten sich zu unterziehen kein Bedenken tragen.

der specifischen Körperatome mit einer unabänderlichen Menge Aether bestehend zu denken *). Daraus folgt dann, dass der Aether im ungebundenen, freien Zustande im Bereich der Erde nicht anders gedacht werden kann, als wenn derselbe im Weltall in grösserer Menge existirt, als zur Sättigung der darin vorhandenen Körperatome erforderlich sein würde. Dass dieses wirklich der Fall sein müsse, beweist nicht nur die Verbreitung des Aethers im Weltraume, wo derselbe der einzige Träger der Lichtbewegung ist, sondern auch das Verhalten der vollkommensten Leere, die wir auf der Erde hervorzubringen vermögen, der Barometerleere, welche auch in ihrem von ponderabler Materie möglichst freien Zustande (in sehr niedriger Temperatur) dem Durchgange so wenig der Licht- und Wärmestrahlen, wie der Elektrizität nicht nur kein Hinderniss entgegenstellt, sondern nach Davy's Versuchen vielmehr anzunehmen ist, dass ein von Materie vollkommen leerer Raum ein vollkommener Leiter der Elektrizität (wenigstens der von höherer Spannung) sein würde. Hiernach würde man sich nun vielleicht denken können, dass eine Elektrizitätsentwicklung darin bestände, dass durch den Contact, Druck u. s. w. zweier Körper eine gewisse Menge Aether aus den Körpern ausgeschieden werde, welcher dann, an ihrer Oberfläche festgehalten (was jedoch nicht durch den Luftdruck geschehen könnte), durch seine ausserordentliche Elasticität u. s. w. die elektrischen Erscheinungen hervorbringe. Dagegen spricht aber deutlich Folgendes:

- 1) Von zwei gegen einander gedrückten oder einander berührenden Körpern würde der festere, dichtere, als den grösseren Widerstand leistend, immer

*) Nur aus solchen Vorstellungen scheint die Compressibilität und Dilatabilität der Flüssigkeiten begreiflich zu werden, Eigenschaften, welche wohl als die nächste Ursache aller hydrostatischen und hydrodynamischen Erscheinungen betrachtet werden müssen.

immer positiv elektrisch werden müssen, während der weichere, minder dichte die grössere Menge Aether hergeben, also nach Aufhebung des Drucks oder Contacts negativ elektrisch erscheinen müsste, insofern dabei der entbundene Aether nicht augenblicklich in beide Körper, besonders wenn sie zu den schlechteren Leitern gehören, wieder zurückströmen könnte, also ein mehr oder minder grosser Theil desselben, wegen seines Haftens an dem dichteren Körper, dem andern entzogen bliebe. Damit im Widerspruch stehen aber viele Erfahrungen, unter andern die Erfahrung Becquerel's, dass Kork durch Drücken gegen Flussspath, Doppelspath u. s. w. zwar negativ, durch Drücken gegen Metalle aber positiv elektrisch wird, so wie meine Erfahrung, dass Platin durch Berührung mit Aetzkalklösung u. s. w. negativ elektrisch wird. Ausserdem ist hier auch noch zu bemerken, dass, wenn Druck und Contact überhaupt eine wahre Ausscheidung von Elektricität zu bewirken vermöchten, diese auch beim Druck und Contact homogener Körper, dass sie ferner *während* des Drucks und Contacts *ohne Ableitung* statt finden, und dass dabei dann stets nur positive Elektricität zum Vorschein kommen müsste. Von dem Allen zeigt die Erfahrung nichts. Ein hierher gehöriger Fall würde z. B. der sein, wenn zwei heterogene Flüssigkeiten mit einander vermischt werden, indem dabei wohl immer eine, mehr oder minder grosse, Verdichtung eintritt. Eine Entwicklung von positiver Elektricität dabei hat aber noch Niemand wahrgenommen, und sie findet auch in der That nicht statt.

- 2) Der Contact heterogener Körper ist ohne Widerspruch eine unerschöpfliche Elektricitätsquelle; es kann durch denselben aber nicht fortwährend etwas Reelles aus den sich berührenden Körpern ausge-

schieden werden, was höchstens nur im ersten Augenblick möglich wäre.

- 3) Die Bewegung der Elektrizität geschieht mit einer so ungeheuren, vielleicht sogar die des Lichts noch übertreffenden, Geschwindigkeit, dass man sich die Möglichkeit einer dabei statt findenden Ueberführung von etwas Reellem nicht vorstellen kann, ohne dem Geiste den äussersten Zwang anzuthun. Zudem sehen wir die Elektrizitätsbewegung durch die lockersten Körper, die Luftarten, wenn auch nicht in allen Fällen völlig gehemmt, doch wenigstens immer im äussersten Masse erschwert, durch die dichtesten Körper, die Metalle, hindurch dagegen mit der grössten Leichtigkeit sich verbreiten. Die ersteren sollten doch aber wohl einem in fort-rückender Bewegung begriffenen Gegenstande den geringsten Widerstand entgegensetzen.
- 4) Elektrische Ströme, die einander durchkreuzen, üben nicht die geringste Einwirkung auf einander aus.
- 5) Wäre die Elektrizität etwas wirklich sich Fortbewegendes, so würde die durch den Contact heterogener Körper ausgeschiedene zum grösseren Theile stets dem besseren Leiter folgen, und dadurch die Richtung des elektrischen Stroms der geschlossenen Kette bestimmt werden müssen. Die Erscheinungen zeigen hiermit nicht die geringste Uebereinstimmung.
- 6) Ein durch einen durchsichtigen flüssigen Leiter hindurchgehender elektrischer Strom stört den Durchgang des Lichts durch denselben nicht im Mindesten.

Diese Thatfachen scheinen mir hinreichend zu sein, uns glauben zu lassen, dass die elektrische Bewegung nicht eine dem Fliessen zu vergleichende, sondern vielmehr eine aus unzählig vielen kleinen periodischen Bewegungen zusammengesetzte Erscheinung sei, dass sie

mithin zu der Gattung der undulatorischen Bewegungen gezählt werden müsse.

Folgen wir dieser Vorstellung, so kann es nicht schwierig sein, die Möglichkeit einer Elektricitätsentwicklung durch den blossen Contact heterogener Körper zu begreifen. Es ist nämlich keinem Zweifel unterworfen, dass die gegenseitige Anziehung der Körperelemente bei derjenigen gegenseitigen Annäherung derselben, welche wir Berührung nennen, bereits wirksam ist. Alle Adhäsions-, Absorptions- und Gasverdichtungsercheinungen, wie wir sie bei einfachen Berührungen erfolgen sehen, sind unzweideutige Beweise für diese Behauptung. Stellen wir uns nun die Körper als aus materiellen, durch Aethertheilehen von einander getrennten Atomen bestehend vor, so sind wir zugleich anzunehmen gezwungen, dass diese Zusammensetzung bei verschiedenartigen Körpern höchst verschieden sei, insofern wir nicht umhin können, den verschiedenartigen Körperatomen verschiedene Grössen und Gestalten, und vielleicht auch verschiedene Anziehungskräfte zum Aether, beizulegen; so dass jeder Körper als das Resultat der gegenseitigen Anziehung seiner materiellen Atome, der gegenseitigen Abstossung der in ihm enthaltenen Aethertheilehen und der gegenseitigen Anziehung zwischen beiden anzusehen sein wird. Bringen wir nun mit irgend einem Körper ein Stück desselben Körpers (von gleicher Temperatur) in Berührung, so kann daraus begreiflich keine Wirkung auf das Inuere beider Massen entspringen, da die inneren Gleichgewichtszustände beider von vollkommen gleicher Beschaffenheit sind; und daher keine Ursache zur Störung derselben vorhanden ist. Anders verhält es sich aber, wenn die einander berührenden Körper nicht homogen sind. Dann sind die inneren Gleichgewichtszustände auf beiden Seiten nicht mehr gleich; in dem einen Körper wird der Aether eine andere Dichtigkeit, und es werden in demselben die Atome andere Grössen, Gestalten und Abstände haben, als

in dem andern. Bei solchen Verschiedenheiten in der inneren Constitution beider Körper wird an ihrer Berührungsstelle, vermöge der wechselseitigen Anziehung zwischen ihren Atomen, das innere Gleichgewicht eines jeden eine Störung erleiden müssen, welche, wenn nicht etwa eine chemische Action die inneren Zustände beider Körper verändert, nichts Anderes, als die Entstehung einer schwingenden Bewegung der an einander gränzenden heterogenen Körperatome und Aethertheilchen zur Folge haben kann. Diese schwingende Bewegung wird sich in beiden Körpern von der Berührungsstelle aus von einem Atom zum andern, so wie von einem Aethertheilchen zum andern fortpflanzen; wir müssen jedoch glauben, dass die grosse Trägheit, welche den materiellen Atomen, verglichen mit der der Aethertheilchen, eigen ist, eine irgend beträchtliche Verbreitung des von der Berührungsstelle ausgehenden, in der That mit nur geringer Intensität begabten Impulses unter den ersteren unmöglich mache, dass daher nur die angedeutete Aetherbewegung als Vermittlerin einer weithin sich erstreckenden Fortpflanzung dieses Impulses übrig bleibe und ihrem Wesen nach dasjenige sei, was wir einen elektrischen Strom nennen, und dass demnach die aus der Erschütterung der Körperatome hervorgehenden Wirkungen keinen Antheil an der Fortpflanzung der elektrischen Bewegung haben.

Um zu beurtheilen, ob eine chemische Action zwischen den sich berührenden heterogenen Körpern eine Wirkung von der in Rede stehenden Art hervorzurufen vermöge, müssen wir uns erinnern, dass eine *wirksame* Wellenbewegung jeder Art von merklicher Dauer nur durch *wiederholte* Impulse von gleicher Richtung hervorgebracht werden kann. Bei einer chemischen Verbindung (oder Trennung) zweier heterogener Atome findet aber wohl nur ein einzelner solcher Impuls oder wenigstens keine vielfache Wiederholung desselben statt, und dieser kann daher, sollte er auch sehr kräftig sein, eine

wirksame undulatorische Aetherbewegung nicht veranlassen. Dass durch die gleichzeitige Verbindung (oder Trennung) vieler Atomenpaare viele solche Impulse neben einander erfolgen, kann das Ausbleiben einer hinreichenden Wiederholung derselben an einem und demselben Punkte nicht ersetzen, und daher auch keine elektrische Erscheinung von wahrnehmbarer Stärke verursachen. Ausserdem ist hier nicht zu übersehen, dass die in galvanischen Combinationen statt findende chemische Action gewöhnlich schlecht leitende Verbindungen erzeugt, und überhaupt von so geringer Intensität ist, dass sie nicht einmal eine merkliche Wärmeentwicklung zu verursachen vermag. Die vorgetragene Ansicht trifft daher in diesem Punkte mit der Erfahrung vollkommen zusammen.

Die Frage, wie die elektrischen Aetherundulationen beschaffen sein mögen, lässt sich für jetzt wohl noch nicht befriedigend beantworten. Wenn wir indessen den merkwürdigen Unterschied näher erwägen, dass diejenigen unter den festen Körpern, welche das Licht vortreflich leiten, die durch den Contact entwickelte Elektrizität wohl gar nicht fortzupflanzen vermögen und dass umgekehrt die starren Elektrizitätsleiter keine Lichtleiter sind, so müssen wir wohl glauben, dass die elektrischen Aetherundulationen von den leuchtenden wesentlich verschieden seien. Vergegenwärtigen wir uns ferner nicht nur die oft so grosse mechanisch sich äussernde Energie der elektrischen und die äusserste Schwäche der leuchtenden Aetherbewegung (von letzter ist keine andere mechanische Wirkung, als die auf die Regenbogenhaut des Auges bekannt *), welche die Erweiterung und Verengung der Pupille verursacht), sondern auch die überwiegende Dichtigkeit der starren Elektrizitätsleiter verglichen

*) Die sogenannten chemischen Wirkungen des Lichts sind freilich im letzten Grunde wohl auch mechanische.

mit der Dichtigkeit der starren Lichtleiter, so dringt sich uns von selbst die Vermuthung auf, dass die elektrische Bewegung mit mehr und minder grossen periodischen Dichtigkeitsänderungen des vibrirenden Aethers verknüpft sei, welche bei dem leuchtend vibrirenden Aether bekanntlich als unmerklich angesehen werden.

Gehen wir nun zu dem Contact heterogener Körper als dem Ursprung der galvanisch elektrischen Bewegung zurück, so wird sich nicht bezweifeln lassen, dass mit einer Verdichtung des Aethers an der einen Berührungsfläche gleichzeitig eine Verdünnung desselben an der andern vorhanden sein müsse; hieraus aber muss offenbar in beiden sich berührenden Körpern eine zu einer einzigen sich zusammensetzende undulatorische Aetherbewegung entspringen, und es kann daher nach meiner Vorstellungsweise nur von *einem* aus dem Contact zweier heterogener Leiter entspringenden, in seiner Richtung mit dem positiv genannten übereinstimmenden elektrischen Strome die Rede sein.

Die Theorie der undulatorischen Aetherbewegung lehrt, dass, wenn eine solche mit merklichen periodischen Dichtigkeitsänderungen des vibrirenden Aethers erfolgt, die Schwingungen der Aethertheilchen *longitudinale* seien, d. h. dass die Aethertheilchen in diesem Falle ihre Schwingungen in der Richtung der Fortpflanzung der Bewegung ausführen, während den leuchtenden Aetheründulationen (wie auch den Wärmestrahlen) *transversale* Schwingungen der Aethertheilchen zum Grunde liegen. Bei der elektrischen Aetherbewegung kommt demnach die Richtung, in welcher die Bewegung der Aethertheilchen von einem zum andern fortgepflanzt wird, ganz besonders in Frage. Diese Richtung fällt aber nicht nothwendig mit der Längenerstreckung des Leiters, in welchem die Bewegung vor sich geht, zusammen, und es ist gar kein Grund vorhanden, dieselbe *a priori* für eine constante zu halten. Betrachten wir aber die Bewegungserscheinungen genauer, welche ein von

einem hinlänglich kräftigen elektrischen Strome durchlaufener Leiter an benachbarten beweglichen Leitern, wenn er ein fester Körper und selbst unbeweglich, und auch an seinen eignen Theilen, wenn er ein flüssiger oder ein aus beweglichen Theilen zusammengesetzter fester Körper ist, hervorbringt, so finden wir, dass der allgemeine Typus derselben ein *rotatorischer* ist. Alle elektrodynamischen Rotationserscheinungen, von denen die eine oder die andere hier speciell hervorzuheben, überflüssig sein wird, bezeugen dieses zur Genüge. Dadurch werden wir nun, wie mir scheint, unwillkürlich zu der Vorstellung geführt, dass diejenigen Bewegungen der Aethertheilchen in einem elektrischen Leiter, in welchen, dem Vorigen zufolge, das Wesen eines elektrischen Stromes besteht, in einer spiralförmig gewundenen Fläche ausgeführt werden, deren Axe die allgemeine Fortschreitungsline des Stromes bezeichnet. Ausser den elektrodynamischen Rotationserscheinungen giebt es noch einige andere bei elektrischen Strömen vorkommende Erscheinungen, welche, wenn ich mich nicht täusche, diese Vorstellung begünstigen. Dahin gehört zuerst die merkwürdige von Doppler*) ermittelte Thatsache, dass eine von einem elektrischen Strome durchlaufene Metallstange in ihrer Länge eine sehr merkliche Verkürzung erleidet**). Diese, doppelt auffallend wegen der gleichzeitig in der Stange statt findenden Wärmeentwicklung, könnte wohl nicht eintreten, wenn die elektrische Bewegung der Aethertheilchen von Querschnitt zu Querschnitt fortgepflanzt würde. Die von mir angedeutete Bewegung derselben aber würde durch ihre Einwirkung auf die materiellen Atome des Leiters eine

*) P. A. 46, 128.

**) Hierdurch werden Metallthermometer für die Messung der durch galvanische Ströme entwickelten Wärme offenbar unbrauchbar.

radiale Erweiterung desselben hervorzubringen streben, und von dieser müsste wohl eine Längenverkürzung desselben unzertrennlich sein. Eine andere sehr bezeichnende Thatsache ist die im elektrischen Strome liegende fortstossende Gewalt, welche neuerlich von Lenz *) in so ungewöhnlicher Stärke beobachtet worden ist. Nach der so eben besprochenen Erfahrung kann dieselbe aber nicht auf Abstossungen, die in der Richtung der Längenerstreckung des Leiters geschehen, zurückgeführt werden; auch sie führt daher auf eine Elektricitätsbewegung von der angedeuteten Art. Eine dritte hierher zu ziehende Erscheinung ist die, dass elektrische Ströme die von ihnen durchlaufenen Leiter ganz erfüllen, d. h. *alle* in denselben enthaltenen Aethertheilchen in Bewegung setzen, nicht bloss diejenigen, die in einer gradlinigen Bahn liegen **). Hierin zeigt sich ein sehr charakteristischer Unterschied zwischen der strahlenden Licht- und Wärmebewegung einerseits und der Elektricitätsbewegung andererseits, ein Unterschied, welcher nicht minder, als alles bisher Angeführte, die Vorstellung, dass die letztere mit merklichen periodischen Dichtigkeitsänderungen des vibrirenden Aethers verknüpft und von der zuletzt angedeuteten Beschaffenheit sei, zu begünstigen scheint. Diese letztere wird indessen in den Berührungsflächen zweier heterogener Körper, wenigstens im ersten Augenblick des Contacts, nicht vorhanden sein können, und wäre daher als eine Folge der ganzen inneren Constitution der Körper zu betrachten.

*) P. A. 47, 462.

**) Ein sehr schönes Beispiel für die allgemeine Tendenz der elektrischen Bewegung, sich seitlich möglichst auszubreiten, und die dargebotenen Leiter ganz zu erfüllen, liefern Nobili's und Priestley's bekannte Farbenringe auf Metallplatten.

Die so eben entwickelte Ansicht steht in einem unverkennbaren Zusammenhange mit dem, was ich oben über die Abhängigkeit der Intensität der elektromotorischen Kräfte der Körper von ihrer Dichtigkeit gesagt habe. Im Sinne dieser Ansicht kann es nämlich nicht bezweifelt werden, dass die Dichtigkeit des Aethers innerhalb der verschiedenen Körper in einem gewissen Verhältniss zu ihrer materiellen Dichtigkeit stehe; und hieraus ergibt sich denn, dass auch die Intensität der elektrischen Contactwirkung zwischen heterogenen Körpern in einem gewissen Verhältniss zu jener stehen müsse. Die Metalle zeigen die überwiegend grösste Intensität der Contactwirkung; in ihnen dürfen wir aber auch, nach dem Obigen, die grösste Dichtigkeit des Aethers vermuthen.

Bei der undulirenden Aetherbewegung sind hauptsächlich drei wesentlich von einander verschiedene Momente zu berücksichtigen: 1) die Geschwindigkeit ihrer Fortpflanzung in verschiedenen Körpern; 2) die Oscillationsgeschwindigkeit der schwingenden Aethertheilchen und 3) die Oscillationsgrösse (Excursionsweite) derselben. Versuchen wir, uns von dem Einfluss dieser Momente auf die elektrische Aetherbewegung Rechenschaft zu geben, so werden wir, in Beziehung auf das erste derselben, annehmen dürfen, dass die Körper je nach ihrer innern Constitution die Fähigkeit, die elektrische Bewegung durch ihre Masse hindurch fortzupflanzen, in einem höchst verschiedenen Masse besitzen, und dass dieselbe (wie das Schallleitungsvermögen) ganz vorzüglich von ihrer Dichtigkeit abhängig sei. Wir wissen längst, dass die dichtesten Körper, die Metalle, die besten Elektricitätsleiter sind; sie werden auch zugleich als diejenigen Körper angesehen werden müssen, innerhalb deren die Fortpflanzung der elektrischen Bewegung mit der grössten Geschwindigkeit erfolgt. Welchen Einfluss darauf ausser der Dichtigkeit auch der Grad der Elasticität, der ihnen eigen ist, haben möge, darüber

lässt sich für jetzt etwas Befriedigendes wohl nicht sagen.

Was nun ferner die Oscillationsgeschwindigkeit und die Excursionsweite der schwingenden Aethertheilchen betrifft, so finden wir unter den elektrischen Erscheinungen keine solche Arten von Verschiedenheit, welche den Farben der Lichtstrahlen und den verschiedenen Höhen der Töne zu vergleichen wären. Von unsern Sinnen wird nur der Gefühlsinn durch die elektrische Bewegung unmittelbar und zwar dann afficirt, wenn dieselbe durch irgend einen Theil unsers Körpers hindurch geleitet wird. Je nach der Intensität der elektrischen Bewegung empfinden wir dabei dann Erschütterungen von sehr verschiedenen Stärkegraden, und es fragt sich daher, ob diese Verschiedenheiten von einer Verschiedenheit in der Oscillationsgeschwindigkeit der elektrisch schwingenden Aethertheilchen hergeleitet werden können? Da die Intensität der elektrischen Bewegung von dem abhängt, was wir elektrische Spannung nennen, so kommt unsere Frage auf die andere zurück, ob die verschiedenen Grade der elektrischen Spannung von einer verschiedenen Oscillationsgeschwindigkeit der schwingenden Aethertheilchen abzuleiten seien? Betrachten wir, um diesem Gegenstande näher zu kommen, andere von der Intensität der elektrischen Bewegung abhängige Wirkungen derselben, nämlich die Trennungen des Zusammenhangs, welche sie in allen Leitern bewirkt, wenn diese ihr einen in gewissem Verhältniss zu ihrer Intensität stehenden Widerstand entgegensetzen, so ist gewiss, dass dieselben nur eintreten können, wenn die in dem Leiter vorhandenen materiellen Atome so weit aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben werden, dass ihre Attractionssphären überschritten werden. Hieraus scheint hervorzugehen, dass es bei den von der Intensität der elektrischen Bewegung abhängigen Wirkungen grossentheils wenigstens auf die Excursionsweite der vibrirenden Aethertheilchen ankomme, so wie wir auch bei

schallend vibrirenden Körpern solche Zertrümmerungen erfolgen sehen, wenn ihre Theilchen zu solchen Excursionen veranlasst werden, durch welche ihre Cohäsionskraft überschritten wird. Indessen muss die Intensität der elektrischen Bewegung im Allgemeinen von der Bewegungsgrösse der schwingenden Aethertheilchen, und insofern also auch ohne Zweifel von der Oscillationsgeschwindigkeit derselben abhängen; und es ist daher, wie mir scheint, nicht unnatürlich, zu glauben, dass kräftige mechanische Wirkungen in einem Leiter immer dann erfolgen, wenn die elektrisch vibrirenden Aethertheilchen sehr rasch und mit ansehnlichen Excursionen schwingen. Diese Vorstellung wird, dünkt mich, unterstützt durch die magnetischen und chemischen Wirkungen der elektrischen Ströme, deren Mass, soviel wir bis jetzt wissen, lediglich von der Grösse *) derselben, also nicht von ihrer Intensität allein, abhängt, da z. B. ein Leitdraht, der von einem elektrischen Strome durchlaufen wird, an einer in seiner Nähe befindlichen Magnetnadel eine gleiche Ablenkung bewirkt, sein Querschnitt mag eine beliebige Ausdehnung haben, wenn nur der in der Kette circulirende Strom stets eine gleiche Grösse (Quantität) besitzt, abgesehen hierbei von dem Einfluss, der aus der Ungleichheit des Abstandes der Schwerpunktlinie des auf die Magnetnadel wirkenden Theils des Leiters von jener hervorgehen könnte.

Unter den bis jetzt bekannten galvanisch elektrischen Erscheinungen finden sich keine, welche sich der ge-

*) Es scheint mir rathsam zu sein, die von Ohm sicher nicht ohne Grund gewählten Ausdrücke: *Grösse* und *Intensität* eines elektrischen Stromes beizubehalten, und nicht sie beziehungsweise durch die Ausdrücke *Intensität* und *Dichtigkeit* zu ersetzen. Der letzte Ausdruck ist an sich ein hypothetischer, und hat hinsichtlich dessen, was er ausdrücken soll, nur im Sinne der fließenden Elektrizität eine Bedeutung.

wöhnlichen Reflexion und Brechung der Lichtstrahlen (und Wärmestrahlen) vergleichen liessen. Nach der im Vorigen entwickelten Vorstellungsweise sind solche auch wohl nicht zu erwarten. Indessen muss eine partielle Reflexion der elektrischen Aetherundulationen nicht nur möglich, sondern auch wirklich vorhanden sein, so oft dieselben von einem leitenden Mittel in ein anderes übergehen; eine solche partielle Reflexion der elektrischen Bewegung muss dann nothwendig zur Folge haben, dass ihre Wirkung sowohl nach aussen, als auch auf die Theile des leitenden Mittels, in welchem sie vorhanden ist, geschwächt wird. Die Erfahrung hat nun aber längst festgestellt, dass alle elektrischen Ströme, wenn sie namentlich aus einem flüssigen Leiter in einen festen übergehen, eine mehr oder weniger beträchtliche Schwächung erleiden, oder, wie man zu sagen pflegt, einen gewissen Widerstand, den sogenannten Uebergangswiderstand, antreffen; die vorgetragene Ansicht trifft also auch in diesem Punkte, auf welchen ich weiter unten noch einmal zurückkommen werde, mit der Erfahrung zusammen.

In welcher Weise etwa Interferenzen und andere Modificationen der Aetherundulationen auch bei elektrischen Strömen vorkommen können und mögen, darüber lässt sich zur Zeit gar nichts sagen. Für die Erforschung der inneren Beschaffenheit der elektrischen Bewegung überhaupt liegt eine sehr grosse Schwierigkeit für uns darin, dass dieselbe keinen unmittelbaren Eindruck auf unsern Gesichtssinn macht; wir nehmen nur ihre materiellen Wirkungen wahr, und in vielen Fällen erst dann, wenn die elektrische Bewegung, welche sie hervorgebracht hat, längst aufgehört hat.

Ich werde mir jetzt erlauben, in einer Reihe von besonderen Artikeln noch einige Punkte verschiedener Art in Erörterung zu nehmen, deren Aufklärung mir für die Ausbildung der Elektrizitätslehre überhaupt von besonderer Bedeutung zu sein scheint, und deren abge-

sonderte Besprechung die Uebersicht der Auseinandersetzungen erleichtern dürfte.

I. Zuerst wende ich mich zu dem bekannten von Ohm entdeckten und für alle elektrischen Ströme geltenden Grundgesetze, welches durch die Formel

$$Q = \frac{A}{R + r}$$

ausgedrückt wird, in welcher A die algebraische Summe aller in der Kette vorhandenen Spannungen, R den Widerstand der Kette selbst, r den Widerstand des Schliessungsdrahts (unter beiden Widerständen die Leitungs- und Uebergangswiderstände zusammen verstanden) und Q die Grösse (Quantität) des in der Kette circulirenden Stromes bedeutet. Dieses Gesetz lautet in Worten so: *Die Grösse des Stromes in einer galvanischen Kette ist der Summe aller in ihr vorhandenen Spannungen direct und der Summe aller Widerstände umgekehrt proportional.* Das Erstere bedarf keine besondere Erläuterung, da es sich von selbst versteht, dass die Grösse einer Bewegung der Intensität des sie erzeugenden Impulses, oder, wenn deren mehrere und in entgegengesetzter Richtung vorhanden sind, der algebraischen Summe ihrer Intensitäten proportional sei. Eben so ist der zweite Theil des Gesetzes im Allgemeinen ohne Weiteres einleuchtend, insofern die durch beliebige Impulse erzeugte Bewegung ihrer Grösse nach zugleich von dem Masse des Widerstandes, welcher sich ihrer Fortpflanzung entgegenstellt, nothwendig abhängig sein muss. Um jedoch die Natur dieses Widerstandes näher zu untersuchen, müssen wir das Gesetz zu Hülfe nehmen, welches die Abhängigkeit der Intensität des Stromes in einem bestimmten Stücke des Leitungsbogens von dessen besonderer Beschaffenheit ausdrückt. Dieses Gesetz ist bekanntlich folgendes:

$$I = Qr = Q \frac{l}{cs},$$

wo I die Intensität des Stromes in einem Theile des Schliessungsbogens bezeichnet, dessen Länge durch l , dessen Querschnitt durch s und dessen Leitvermögen durch c ausgedrückt wird. Diesem Gesetze liegt die Gleichung

$$r = \frac{l}{cs}$$

zum Grunde, welche zu erkennen giebt, dass der Widerstand eines beliebigen Theils des Leiters seiner Länge direct, seinem Leitvermögen und Querschnitt aber umgekehrt proportional sei. Ziehen wir nun zuerst den Einfluss der Länge in Betrachtung, so ist einleuchtend, dass, da die galvanisch elektrische Bewegung eine in sich selbst zurückkehrende ist und in der Zeit geschieht, ihre Intensität von der Länge des Weges, den sie zu durchlaufen hat, deshalb abhängig sein müsse, weil jedes zu bewegendes Theilchen seiner Bewegung einen gewissen Widerstand entgegensetzt, dessen Ueberwindung einen Theil der bewegendenden Kraft absorbiert. Dieser Widerstand nun ist, wie die Erfahrung lehrt, bei Elektrizitätsleitern von verschiedener materieller Beschaffenheit höchst verschieden, insofern nur eine solche Verschiedenheit als der innere Grund der Verschiedenheit des elektrischen Leitungsvermögens der Körper angesehen werden kann. Wenn daher aus einem homogenen Leitungsbogen ein beliebiges Stück herausgenommen, und durch ein gleich langes und gleichen Querschnitt besitzendes Stück von einem mit geringerem Leitungsvermögen begabten Stoffe ersetzt wird, so muss die Wirkung davon die nämliche sein, als wenn der ursprüngliche Leitungsbogen, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, jener Leitungsabnahme entsprechend verlängert worden wäre. Der grössere Widerstand in dem schlechteren Leiter verzögert (und schwächt damit) die Bewegung in eben dem Masse, wie die Verlängerung des Leitungsbogens ohne Aenderung des Stoffes es gethan haben würde. Lassen wir endlich in dem homogenen Leitungs-

bogen der Kette einen bestimmten Theil desselben bloss seinen Querschnitt ändern, z. B. vermindern, so werden die in dem verminderten Querschnitte liegenden Aethertheilchen den Impulsen einer grösseren Zahl von ihnen entgegen sich bewegendenden Aethertheilchen ausgesetzt sein, und dadurch wird, wenn merkliche periodische Dichtigkeitsänderungen des vibrirenden Aethers der elektrischen Bewegung wirklich zum Grunde liegen, an der Gränzfläche beider Theile des Leiters eine grössere Verdichtung des Aethers zu Stande kommen; diese aber wird sowohl auf die in dem kleineren Querschnitte, als auf die rückwärts liegenden Aethertheilchen eine bewegende Kraft ausüben, und demnach zwar in dem dünneren Leitungsstücke eine Intensitätserhöhung, in dem übrigen Theile des Leitungsbogens aber zugleich eine Intensitätsverminderung des elektrischen Stromes hervorbringen müssen. Aus dieser Darstellung ergiebt sich zugleich, dass die angedeutete Wirkung, als von dem Quantitätsverhältniss der diesseits und jenseits des Querschnittwechsels befindlichen Theilchen abhängig, im Verhältniss der beiden Querschnitte stehen müsse. Auch ist ersichtlich, dass der umgekehrte Fall, eine Querschnittserweiterung, die entgegengesetzte Wirkung, eine Intensitätsverminderung des elektrischen Stromes in dem erweiterten und eine Intensitätserhöhung desselben in dem übrigen Theile des Leitungsbogens hervorbringen werde. Ich glaube übrigens in Beziehung auf den vorliegenden Gegenstand noch besonders die Wirkung hervorheben zu müssen, welche jede Intensitätserhöhung eines elektrischen Stromes in dem betreffenden Theile des Leitbogens auf dessen materielle Theilchen ausübt. Diese Wirkung ist keine andere, als eine dieser Intensitätserhöhung proportionale räumliche Erweiterung (Erwärmung) des fraglichen Leitungsstücks, was mit einer Dichtigkeitsverminderung desselben gleichbedeutend ist. Die Erfahrung lehrt aber, dass eben damit eine verhältnissmässige Verminderung des Leitungsvermögens unabänderlich verknüpft

sei, und hieraus muss daher eine neue Schwächung des allgemeinen Stroms der Kette hervorgehen.

Aus dieser Darstellung der Verhältnisse ergibt sich zur Genüge, dass man, um mit einer gegebenen Kette die möglich grösste Intensitätswirkung in einem bestimmten Theile des Leitungsbogens zu erhalten, neben der entsprechenden Vorrichtung dieses Theils auch alle sonstigen Mittel anwenden müsse, wodurch die Grösse des Stromes der Kette erhöht werden kann, um dadurch die aus seiner partiellen Intensitätserhöhung entspringende allgemeine Schwächung desselben möglichst zu compensiren. Auf solche Weise kann denn bei einer kräftigen Kettenwirkung der merkwürdige Zustand herbeigeführt werden, dass ein aus beliebig vielen heterogenen Theilen bestehender Leitungsbogen in diesen Theilen die grössten Verschiedenheiten in der Stromintensität zeigt, und dabei doch an allen Stellen eine gleiche magnetische Wirkung äussert.

II. Ehe ich zu anderen Betrachtungen übergehe, muss ich noch einmal auf die oben entwickelte Ansicht über die innere Constitution der Körper zurückkommen. Dieselbe führt nämlich augenscheinlich dahin, der bereits seit längerer Zeit wiederholt ausgesprochenen Behauptung beizupflichten, dass es nur eine Art von molecularer Anziehung gebe, und eine *besondere chemische Kraft*, Affinität, in der Natur nicht existire. Die chemische Verbindung zweier heterogener Körper ist im Sinne meiner Vorstellungsweise nur eine Folge von der zwischen den Atomen derselben thätigen, sowohl die Abstossungskraft des mit ihnen verbundenen Aethers, als auch die gegenseitige Anziehung der homogenen Atome überwiegenden Molecularanziehung, welche eine solche gegenseitige Annäherung der heterogenen Atome bewirkt, dass diese, ungleich den zu einem Körper verbundenen homogenen Atomen, durch mechanische Gewalt nicht von einander getrennt werden können. Nun ist zwar nicht zu bezweifeln, dass in manchen zusammengesetzten Ato-

men die heterogenen Atome mit einer geringeren Kraft zusammengehalten werden, als in andern Körpern die einfachen bloss aggregirten Atome, was schon daraus hervorgeht, dass viele Körper durch die Einwirkung einer sehr mässigen Wärme in ihre (näheren oder entfernteren) Bestandtheile zerlegt werden; und man könnte sich daher wundern, dass die Atome auch solcher Körper der Gewalt mechanischer Mittel widerstehen. Das Auffallende hierbei verschwindet aber, wenn man erwägt, dass alle zusammengesetzten Atome in ihrer Aggregation sich offenbar wie einfache Atome verhalten müssen, dass die gegenseitige Anziehung unter den zusammengesetzten Atomen weit zurückstehen müsse gegen die Anziehung, welche die heterogenen Atome verbunden hält, und dass daher jede äussere Gewalt immer nur den leichter zu trennenden Zusammenhang aufheben könne. Der bekannte Grundsatz *« corpora non agunt nisi fluida »* steht, dünkt mich, mit diesen Vorstellungen im besten Einklange, insofern derselbe das Hinderniss ausdrückt, welches in den meisten Fällen die Cohäsion der festen Körper der chemischen Action entgegenstellt. Was den zwischen den mit einander verbundenen heterogenen Atomen befindlichen Aether betrifft, so muss derselbe sich offenbar in einem verdichteteren Zustande befinden, als der zwischen den bloss aggregirten zusammengesetzten Atomen vorhandene; auch ist die Annahme unvermeidlich, dass der die Körperatome zunächst begränzende Aether ebenfalls dichter sei, als der von denselben entferntere. Die Grösse der Anziehung zwischen heterogenen Körperatomen, die in Berührungsnähe mit einander kommen, wird, im Sinne des Vorigen, von der Masse, Gestalt und Grösse der Atome, von der Entfernung ihrer Attractionsmittelpunkte und von ihrer Anziehung zum Aether im Wesentlichen abhängig sein. In der unendlichen Verschiedenheit dieser Momente beim Zusammentreffen heterogener Körper wäre denn auch die Ursache der unendlichen Verschiedenheit sowohl in der Festigkeit

der chemischen Verbindungen, als auch in den Graden von Leichtigkeit oder Schwierigkeit, womit dieselben vor sich gehen, zu suchen; und man kann sich hiernach nicht darüber wundern, dass viele chemische Verbindungen nur unter besonderen Umständen (ohne Zweifel solchen, wobei die heterogenen Atome erst in diejenige Nähe gelangen, in welcher ihre gegenseitige Anziehung das Uebergewicht erlangt) zu Stande kommen. Im Allgemeinen werden aber solche Verbindungen auch einen geringeren Grad von Festigkeit besitzen, wie sich das besonders an den chemischen Produkten des Organismus zeigt.

Wenn es nun keine dem Ausdruck »chemische Affinität« entsprechende Naturkraft giebt, so kann man die chemische Verbindung gewissermassen als den höchsten Grad des Contacts ansehen, insofern man unter Contact überhaupt diejenige Nähe der Atome versteht, bei welcher ihre gegenseitige Anziehung wahrnehmbare Wirkungen, seien es thermische, oder elektrische, oder chemische, oder adhäsive u. s. w., hervorbringt.

Den hier entwickelten Vorstellungen entsprechen ganz besonders auch die Erscheinungen der Adhäsion in aller ihrer Mannigfaltigkeit, wie sie zwischen festen und festen, festen und flüssigen, festen und gasförmigen, flüssigen und flüssigen, flüssigen und gasförmigen, gasförmigen und gasförmigen Körpern vorkommen; und man kann die Adhäsion in der That als eine erste Stufe der chemischen Verbindung betrachten. Bei allen Berührungen heterogener Körper entsteht an ihrer gemeinsamen Berührungsfläche ein Wechsel in den inneren Anziehungen derselben. Die in den beiden Gränzflächen liegenden Atome beider Körper erleiden nach innen eine andere Anziehung, als nach aussen; die Atome des minder dichten Körpers werden durch die Wirkung der angrenzenden Atome des dichteren verdichtet, und diese Verdichtung erstreckt sich, wie die Capillarerscheinungen, die allmälige Gewichtszunahme fester Körper in

Wasser u. s. w. beweisen, auf eine bald mehr bald minder beträchtliche Zahl von Atomen des minder dichten Körpers. An der Gränzfläche des dichteren Körpers muss dagegen nothwendig das Umgekehrte erfolgen. Diese Wirkungen könnten wohl nicht statt finden, wenn nicht die Wirkungssphäre eines jeden Atoms sich über die ihm zunächst liegenden Atome hinaus erstreckte und noch mehrere entferntere, mit abnehmender Kraft, umfasste.

Ein sehr merkwürdiger Fall der adhäsiven Anziehung ist unstreitig die einfache Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, z. B. in Wasser, welche nothwendig voraussetzt, dass die gegenseitige Anziehung unter den homogenen Atomen sowohl des festen Körpers, als des Wassers geringer sei, als die zwischen den Atomen jenes und dieses vorhandene Anziehung. Die Vereinigung der homogenen Atome löst sich dann, um dem Zusammentreten der heterogenen Atome zu weichen, deren Zusammenhang jedoch von geringer Festigkeit sein muss, da derselbe nicht einmal der Einwirkung einer sehr mässigen Wärme zu widerstehen vermag, indem, wie die Erfahrung zeigt, das Expansionsstreben des Wassers durch Aufnahme von festen Körpern, z. B. von Salzen, nicht beträchtlich vermindert wird, während das fester (chemisch) gebundene Wasser zu seiner Ausscheidung nicht selten die intensivste Glühhitze erfordert, und selbst durch diese aus manchen Verbindungen nicht ausgeschieden werden kann *).

-
- *) Eine für die Theorie der chemischen Verbindungen sehr wichtige Gattung derselben ist diejenige, deren Zustandekommen durch eine ihr vorhergehende andere chemische Verbindung bedingt ist. Wenn Zink in diluirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so bildet sich zuerst Zinkoxyd, und dieses vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd. Zinkoxyd bildet sich zwar auch in reinem Wasser auf Kosten desselben in Folge der wasserzersetzenden Kraft des Zinks; aber die Gegenwart der Schwefelsäure erhöht die chemische Action ausserordentlich. Dieses

Ich beschliesse diesen Artikel mit der Bemerkung, dass nach der vorgetragenen Ansicht die Erscheinungen der Isomerie, der Metamerie, der Katalyse u. s. w. begreiflicher zu sein scheinen, als nach der Hypothese einer chemischen Affinität.

III. Ein Gegenstand, dessen Erläuterung die grössten Schwierigkeiten darbietet, ist das elektrische Leitungsvermögen der Körper. Unter allen Körpern besitzen die Metalle das überwiegend grösste Fortpflanzungsvermögen für die elektrische Bewegung. Sie sind (für uns

zu erklären, bieten sich zwei Wege dar. Entweder muss man annehmen, dass die Schwefelsäure nur durch ihre Verbindung mit dem ganz ohne ihre Einwirkung bloss durch die Anziehung des Zinks zum Sauerstoff des Wassers sich bildenden Zinkoxyd, also nur durch die fortdauernde Hineingräumung eines Hindernisses, die Wasserzersetzung befördere; welcher Annahme die Thatsache, dass mit der Vermehrung der Säuremenge die Wasserzersetzung nur bis zu einem gewissen (ohne Zweifel mit von der gleichzeitig erfolgenden Lösung des Zinksalzes im Wasser abhängigen) Grade zunimmt, gar nicht entgegen ist, insofern durch ein Uebermass von Säure die Zahl der Berührungspunkte zwischen Zink und Wasser zu sehr verkleinert wird; — oder aber man muss annehmen, dass die Schwefelsäure eine directe positive Einwirkung dadurch ausübe, dass die in Wirkungsnahe befindlichen Atome von Zink, Sauerstoff (des Wassers) und Säure in dem Verhältnisse zusammentreten, in welchem sie das schwefelsaure Zinkoxyd bilden, eine Annahme, welche ebenfalls mit der Abhängigkeit der Wasserzersetzungsstärke von der Menge der gegenwärtigen Schwefelsäure verträglich ist. Es handelt sich also darum, ob die Theorie der binären Verbindungen in der unorganischen Chemie allgemeine Gültigkeit hat, oder nicht. Nun ist aber gewiss, dass im schwefelsauren Zinkoxyd die dreierlei Atome nicht mit gleicher Kraft zusammenhängen; denn das Salz wird durch einen kräftigen elektrischen Strom in Oxyd und Säure zerlegt. Daraus wird man schliessen dürfen, dass das schwefelsaure Zinkoxyd wirklich eine doppelt binäre Verbindung, und dass daher die erste unserer Annahmen die richtige sei.

wenigstens zur Zeit noch) einfache Körper. Aber warum gehören nun andere einfache Körper in ihrem starren Zustande, z. B. der Schwefel, zu den entschiedensten sogenannten Nichtleitern, die nur in verhältnissmässig dünnen Schichten für eine Elektrizität von hoher Spannung durchgänglich sind? Dichtigkeitsverhältnisse scheinen hier vom bedeutendsten Einfluss zu sein; dem inneren Gefüge kann wenigstens nicht allein diese auffallende Verschiedenheit zugeschrieben werden, da fast alle Metalle eine Anlage zu krystallinischem Gefüge zeigen, und auch die ausgezeichneten krystallinischen immer noch in die erste Classe der Leiter gehören. Betrachten wir nun aber ein gewisses Mass von Dichtigkeit als ein Hauptforderniss zu einem höheren Grade von elektrischem Leitungsvermögen, so finden sich neue Schwierigkeiten ein. Alle die zusammengesetzten Körper, die wir im starren Zustande als ausgezeichnete Lichtleiter kennen, leiten in diesem die Elektrizität fast gar nicht oder doch nur in sehr geringem Grade, wohingegen sie sowohl im geschmolzenen, als im gelösten, also jedenfalls in einem minder dichten Zustande, wenigstens der Mehrzahl nach, fähig sind, sogar die mit so geringer Spannung begabte galvanisch elektrische Bewegung, wenn auch in einem gegen die Metalle sehr zurückstehenden Masse, fortzuleiten, besonders wenn sie derselben einen verhältnissmässig beträchtlichen Querschnitt darzubieten haben. In diesem Falle scheint mir indessen der Einfluss des inneren Gefüges unverkennbar zu sein.

Ein anderer sonderbarer Gegensatz in der Elektrizitätsleitung (er kann freilich nur scheinbar sein) besteht ferner noch darin, dass bei den guten Elektrizitätsleitern das Leitvermögen mit deren räumlicher Erweiterung, also Dichtigkeitsverminderung, wie sie z. B. durch Erwärmung hervorgebracht wird, eine sehr merkliche Verminderung erleidet, den schlechtesten Elektrizitätsleitern dagegen (z. B. Schwefel, Harze, Glas, trockne Luftar-

ten) erst durch eben dieses Mittel ein mässiger Grad von Leitvermögen überhaupt ertheilt werden kann.

An Schwierigkeiten fehlt es daher nicht, wenn man versuchen will, die mannigfaltigen Erscheinungen bei der Elektricitätsleitung unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen. Dennoch muss dieses möglich sein, und ein anspruchloser Versuch, dazu zu gelangen, wird, so hoffe ich, an sich nicht verwerflich erscheinen. Der besseren Uebersicht wegen will ich die Leitungsfähigkeit der Körper für Elektricität von niederer und von höherer Spannung gesondert betrachten.

A. Für die Elektricität von niederer Spannung, wie sie namentlich in einer einfachen galvanischen Kette erzeugt wird, finden wir nur unter den starren und liquiden Körpern solche, unter den gasförmigen keine, welche sie fortzuleiten vermögen. Ich nehme an, dass bei der Bewegung der Elektricität von solcher niederer Spannung sehr rasche, aber mit nur sehr kleinen Amplituden geschehende Schwingungen der Aethertheilchen statt finden.

Vergleichen wir zunächst die starren Leiter mit den starren Nichtleitern, so finden wir vor Allem bei den ersteren eine überwiegende Dichtigkeit. Nun dürfen wir aber wohl für gewiss halten, dass der Aether, dessen Theilchen mit grosser Geschwindigkeit und sehr kleinen Excursionen elektrisch, d. h. so schwingen sollen, dass die Schwingungen mit merklichen Dichtigkeitsänderungen verknüpft sind, einen gewissen höheren Grad von Dichtigkeit besitzen müsse *) Diesen finden wir aber vorzugsweise bei den Metallen, insofern es nicht zu bezweifeln ist, dass in den dichtesten Körpern auch der Aether sich im Zustande der grössten Dichtigkeit befinde. Schon hierdurch müssen die Metalle eine hervorstechende

*) Wie gering ist nicht, um eine Analogie herbeizuziehen, das Fortpflanzungsvermögen der Luft, zumal der verdünnten, für sehr hohe und zugleich schwache Töne!

elektrische Leitungsfähigkeit erhalten. Dieses wird noch annehmlicher erscheinen, wenn man zugleich die bereits im vorigen Artikel angedeutete ungleichförmige Dichte des Aethers innerhalb der Körper berücksichtigt, welche für die undulirende Bewegung des Aethers nicht anders als hinderlich sein kann, sich aber in den dichtesten Körpern, den Metallen, auf ein Minimum reducirt findet. Diese Ungleichförmigkeit in der Dichtigkeit des Aethers wird nun ferner auf eine besondere Weise durch ein sehr ausgebildetes krystallinisches Gefüge der Körper vermehrt, wie dieses schon aus der Ungleichheit der Elasticität bei den meisten krystallisirten Körpern nach verschiedenen Richtungen und besonders aus dem Dasein von Blätterdurchgängen unzweifelhaft hervorgeht. Diese Art von Ungleichförmigkeit des Aethers muss aber seiner elektrischen Bewegung um so hinderlicher sein, da diese, wie früher bereits erörtert worden, nicht in einer seitlich begränzten gradlinigen Bahn erfolgt (wie die leuchtende Aetherbewegung), sondern alle in einem einigermassen begränzten Leiter vorhandenen Aethertheilchen afficirt. Der allgemeine rotatorische Typus dieser elektrischen Aetherbewegung wird diese Vorstellungen noch annehmlicher erscheinen lassen, insofern derselbe erkennen lässt, dass an eine gradlinige Bahn bei der Fortpflanzung der elektrischen Elementarbewegungen gar nicht zu denken ist. Wenn nun durch eine hinreichende Erwärmung der in Rede stehenden Körper der Einfluss des inneren Gefüges auf den in ihnen enthaltenen Aether vernichtet wird, so fällt dieses Hinderniss für die Electricitätsleitung weg, und das Leitvermögen jener Körper muss daher im Zustande der Flüssigkeit jedenfalls grösser, als in ihrem starren Zustande sein, obgleich es in unzähligen Fällen für die Leitung galvanischer Ströme noch nicht hinreichend sein mag. Manche starre Nichtleiter, z. B. Glas, Harz u. s. w., haben zwar kein krystallinisches Gefüge, dagegen aber ein solches, welches ihnen die Eigenschaft der Sprödigkeit, deren nähere

Ursache in einer sehr kleinen Elasticitätsgrösse gesucht werden muss, ertheilt; und wieder andere starre Nichtleiter besitzen grade die entgegengesetzte Eigenschaft, sie sind im höchsten Grade weich und plastisch. Da sich aber die Analoga aller dieser Eigenschaften in geringerem Grade auch bei den Metallen finden, und die damit begabten Metalle unter den metallischen Leitern die schlechtesten sind (z. B. Wismuth, Antimon, Blei), so kann der Einfluss derselben auf das elektrische Leitvermögen der Körper keinem Zweifel unterliegen; und wenn wir das letztere bei den mit den fraglichen Eigenschaften begabten Körpern durch eine Schmelzung derselben gesteigert finden, ungeachtet sie dabei an Dichtigkeit abnehmen, so müssen wir glauben, dass der Einfluss des Gefüges auf das Leitvermögen der Körper in vielen Fällen den Einfluss der Dichtigkeit auf dasselbe noch übertrifft. Im letzten Grunde müssen wir daher wohl die Gestalt der Körperatome für sehr einflussreich in der erörterten Beziehung halten. Dass das Quecksilber ungeachtet seiner Flüssigkeit zu den Leitern der ersten Classe gehört, kann bei seiner grossen Dichtigkeit nicht befremden; übrigens steht es in der Reihe der metallischen Leiter wohl ziemlich am untern Ende derselben.

Gehen wir nun zu den flüssigen Nichtleitern über, so werden wir im Allgemeinen annehmen dürfen, dass der Mangel eines gehörigen Grades von Dichtigkeit dieselben zu Nichtleitern mache. Bei ihnen muss die Ungleichförmigkeit in der Dichtigkeit des Aethers noch grösser, als bei den festen Körpern (abgesehen von dem Einfluss des Gefüges) sein, und daraus also ein Hinderniss für die Fortpflanzung der elektrischen Bewegung jedenfalls entspringen, obgleich dieselben dennoch in ihrem flüssigen Zustande besser leiten werden, als im starren, da im letzteren eben der Einfluss des Gefüges mit überwiegender Stärke hinzutritt.

Es ist ohne Zweifel eine sehr bedeutungsvolle Erscheinung, dass nach Faraday's umfangreichen Versuchen nur die elektrisch zersetzbaren Flüssigkeiten Leiter der galvanischen Ströme zu sein scheinen. Das vollkommen reine Wasser wird wohl als ein Nichtleiter wenigstens für die schwächeren galvanischen Ströme angesehen werden müssen; dasselbe wird daher von denselben nur dann durchlaufen und zersetzt, wenn es fremde Substanzen gelöst enthält. Dabei findet aber im Allgemeinen zugleich eine Zersetzung der gelösten Substanz statt. Mit Hülfe der oben erörterten Annahme, dass die galvanisch elektrische Bewegung eine gewisse Dichtigkeit des Aethers, welcher sie soll fortpflanzen können, voraussetzt, werden wir nun aus dem so eben Gesagten schliessen dürfen, dass dieselbe innerhalb der Flüssigkeiten in dem verdichteten Theile des Aethers, der sich zwischen den chemisch verbundenen heterogenen Atomen befindet, vor sich gehe, und dass demnach eine Fortleitung derselben in Flüssigkeiten nur dann statt finden könne, wenn die zusammengesetzten Körperatome einander nahe genug und überhaupt so gelagert sind, dass die Aetherbewegung aus einem zusammengesetzten Atome in das andere ohne zu grosse Schwächung durch den sie von einander trennenden minder dichten Aether übergehen kann. Bei den flüssigen Nichtleitern findet sich die letztere Bedingung nun nicht erfüllt. Beim Wasser namentlich mag die Dichtigkeit des Aethers zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen unvergleichbar grösser sein, als zwischen den aggregirten Wasseratomen, da jene einen so festen Zusammenhang besitzen, dass sie durch keinen bekannten Wärmegrad ohne Mitwirkung anderer Umstände von einander getrennt werden können. Durch Aufnahme eines fremden Körpers, z. B. eines Salzes, wird aber dieser Zustand gänzlich verändert; die Wasseratome treten mit den Atomen des Salzes in eine engere Verbindung, von welcher eine Verdichtung des zwischen denselben befindlichen Aethers die unaus-

bleibliche Folge ist, so dass nun die angegebene Bedingung für die Durchleitung der elektrischen Bewegung sich erfüllt findet. Uebereinstimmend mit dieser Darstellung sehen wir in Salzlösungen denn auch nicht nur die Salzatome, sondern auch die Wasseratome durch hindurchgeleitete galvanische Ströme zersetzt werden. Enthält das Wasser kein zersetzbares Salz, sondern z. B. unzersetzbare Schwefelsäure, so ist ebenfalls die Bedingung der Verdichtung des zwischen den Wasseratomen befindlichen Aethers erfüllt, aber die Zersetzung trifft dann nur die letzteren allein.

Bei den flüssigen Electricitätsleitern, bei welchen bloss das Dichtigkeitsverhältniss in Frage kommt, wird, wenn meine Ansicht die richtige ist, das Leitvermögen durch Erwärmung eben so wie bei den festen Leitern, nur noch in grösserem Verhältniss für gleiche Temperaturerhöhung wegen der grösseren Ausdehnung derselben, vermindert werden müssen. Nun aber scheint aus Versuchen, welche von Marianini angestellt worden sind *), grade das Gegentheil davon, nämlich eine Vergrösserung des Leitvermögens flüssiger Leiter durch Erwärmung derselben, zu folgen. Eine genauere Prüfung dieser Versuche ergiebt indessen, dass das angegebene Resultat aus ihnen nicht gezogen werden kann. Zuerst ist nämlich zu bemerken, dass, wenn heterogene Metallstücke, welche durch einen Multiplicatordraht mit einander verbunden sind, in einer erwärmten Flüssigkeit stehen, in diesem Systeme von Leitern nothwendig thermomagnetische Wirkungen vorhanden sein müssen; und ich glaube, dass diese in Marinini's Versuchen den bedeutendsten Antheil an der Vergrösserung der beobachteten Ablenkungen gehabt haben mögen. Ferner ist aber auch nicht zu übersehen, dass die in einer erwärmten Flüssigkeit statt findenden Strömungen die vollständige Ausbildung der elektrischen Polarität (namentlich an dem nega-

*) Gehl. G. 790.

tiven Metalle, an welchem sie in den gewöhnlichen Ketten vorzugsweise entwickelt wird) unmöglich machen, und dadurch offenbar die primäre Stromwirkung verstärken müssen*). Diese Deutung der in Rede stehenden Versuche findet nun auch in den von Marinini mitgetheilten numerischen Resultaten insofern eine Bestätigung, als es sonst unbegreiflich sein würde, wie beim Sinken der Temperatur in dem flüssigen Leiter bei gleichen Temperaturgraden andere und zwar grössere Ablenkungen sich einstellen konnten, als beim Steigen der Temperatur desselben; auch müsste eine Steigerung des Leitvermögens um das Fünffache bei einer Temperaturerhöhung von 6° auf 80° in der That ganz wunderbar erscheinen. Eben so spricht auch die Angabe, dass die Zunahme des Leitvermögens für gleiche Temperaturerhöhungen desto geringer sei, je grösser das Leitvermögen der Flüssigkeit an sich ist, für meine Ansicht, indem beide von mir hervorgehobenen Wirkungen mit der Zunahme des Leitvermögens offenbar zunehmen mussten, die letztern von denselben namentlich dadurch, dass die Polaritätsentwicklung begreiflich ein gegebenes Hinderniss um so leichter überwinden konnte, je intensiver sie war. Diesen Gründen zufolge glaube ich die ver-

*) Die Verhinderung einer Polaritätsentwicklung am negativen Metall wird auch die einzige oder wenigstens bedeutendste Ursache der von De la Rive (P. A. 15, 107; 42, 99) beobachteten Stromverstärkung bei Erhitzung des negativen Platinstreifens einer Zersetzungszelle gewesen sein. Dass eine gleiche Erhitzung des positiven Streifens eine solche Wirkung nicht äusserte, begreift sich leicht aus der geringen elektromotorischen Kraft des an demselben entwickelten Sauerstoffs im Vergleich zu der des am negativen Platinstreifen entwickelten Wasserstoffs. In den in Rede stehenden Versuchen fand aber nur eine Wasserzersetzung statt; wäre in der Flüssigkeit zugleich ein zersetzbares Salz zugegen gewesen, so würde unfehlbar auch eine Erhitzung des positiven Platinstreifens Wirkung gezeigt haben.

muthete Verminderung des Leitvermögens der Flüssigkeiten durch eine Temperaturerhöhung derselben so lange als wahr annehmen zu dürfen, bis neue entscheidende Thatsachen sich ihr entgegenstellen.

Bei den Gasen ist die mittlere Dichtigkeit des in denselben enthaltenen Aethers unvergleichbar geringer, als bei irgend einem andern Aggregatzustande derselben Körper; eben deshalb wird zugleich die (nicht vom Gefüge abhängige) Ungleichförmigkeit in der Dichtigkeit des Aethers in denselben am grössten sein; auch wird die äusserste Beweglichkeit der Gasatome als ein neues Leitungshinderniss angesehen werden müssen; aus allen diesen Gründen aber muss das Leitvermögen der Gase für Elektricität von sehr geringer Spannung äusserst gering und vielleicht ganz null sein. Indessen lässt sich dieses für jetzt doch noch nicht mit Gewissheit behaupten, insofern die Möglichkeit nicht bestritten werden kann, dass alle sogenannten Nichtleiter, also auch die Gase, wenn sie bei höchst geringer Dicke mit ungewöhnlich grossem Querschnitt in den Leitungsbogen so eingefügt werden, dass sie in der ganzen Ausdehnung ihres Querschnitts und an ihren beiden Seiten von Metallflächen begränzt werden, ein geringes Leitvermögen für galvanische Ströme, besonders wenn diese durch kräftige vielplattige Säulen erzeugt werden, erkennen lassen mögen *).

B. Betrachten wir jetzt das Leitvermögen der Körper für Elektricität von höherer Spannung, nach meiner Vorstellungsweise also für Aetherundulationen, in denen die Aethertheilchen grössere Excursionen machen (wobei

*) Die Entladung der Pole sehr kräftiger Säulen durch von einander abstehende Kohlenstücke ist ein Gegenstand, der sicher noch eine neue sorgfältige Untersuchung verdient, da sich bis jetzt noch nicht beurtheilen lässt, was hierbei eigentlich als das die Leitung vermittelnde angesehen werden muss.

die Oscillationsgeschwindigkeit als ein Moment von niederer Instanz zu betrachten sein wird), so lehrt die Erfahrung *) zur Genüge, dass der Widerstand, welchen die Körper der Elektrizität von hoher Spannung entgegensetzen, mit der Zunahme der Spannungsgrösse derselben fortwährend abnimmt. Man kann daher mit Grund behaupten, dass für gewisse sehr hohe Grade der elektrischen Spannung alle Körper ohne Ausnahme als Leiter erscheinen, wenn ihre Dimensionsverhältnisse den Spannungen nur irgend entsprechen. Betrachten wir nun die verschiedenen Aggregatzustände der Körper in ihrer Beziehung zur Elektrizitätsleitung im Besondern, so müssen wir wohl für hohe Spannungen das Hinderniss des Gefüges (bei zugleich vorhandener geringer Dichtigkeit) in den festen Nichtleitern für das grössere halten, und die Erfahrung lehrt allerdings, dass unter den festen Körpern die besten Isolatoren zu finden sind, dass die flüssigen Nichtleiter schon weniger und die gasförmigen noch weniger, als diese, zu isoliren vermögen. Erwägt man ferner, dass der in den Gasen enthaltene Aether, dem Vorigen zufolge, eine so höchst ungleichförmige Dichtigkeit besitzt, so muss man es schon a priori wahrscheinlich finden, dass mit der Entfernung dieses Leitungshindernisses die Leitungsfähigkeit dieser Körper zunehme. Eben dieses wird nun der Erfahrung zufolge durch eine Verdünnung der Gase, sei es durch Erwärmung oder durch anderweitige räumliche Erweiterung derselben, bewirkt; mit der gegenseitigen Entfernung der materiellen Theilchen muss aber jene Ungleichförmigkeit in der Dichtigkeit des Aethers augenscheinlich abnehmen, und wir müssen demnach einen von Materie vollkommen leeren Raum als einen vollkommenen Leiter für Elektrizität von höherer Spannung ansehen, worunter zu verstehen ist, dass ein solcher die empfangene

*) Siehe unter andern: Studien des Götting. Vereins bergm. Freunde; 4, 215.

elektrische Bewegung ohne Schwächung durch sich hindurchleiten würde. Diess ist jedoch nicht dahin auszu-
dehnen, dass z. B. eine im Weltraume entstehende elek-
trische Bewegung sich in demselben irgend weit verbreiten
könnte; denn die unbegrenzte seitliche Ausbreitung
derselben im unendlichen Raume würde sie sehr bald
zum völligen Erlöschen bringen.

Ich glaube hier die sonderbare Thatsache nicht uner-
wähnt lassen zu dürfen, dass starre Nichtleiter, Glas-
röhren namentlich, durch ein lange fortgesetztes Zufüh-
ren von Elektricität von hoher Spannung allmählig an
Leitungsfähigkeit beträchtlich zunehmen*). Ohne diese
Erscheinung, welche jedenfalls noch eine sorgfältige Un-
tersuchung erfordert und verdient, schon jetzt vollstän-
dig erklären zu wollen, will ich nur darauf aufmerksam
machen, dass in solchen Fällen die Veränderung in der
elektrischen Leitung auf einer Aenderung in dem Zu-
stande des Aethers an den Begrenzungsflächen der frag-
lichen Körper zu beruhen scheint. Schon an sich wird
der in solchen Begrenzungsflächen von Luft und starren
Nichtleitern befindliche Aether höchst wahrscheinlich der
elektrischen Bewegung geringeren Widerstand entgegen-
setzen, als der innerhalb der beiden genannten Körper
befindliche, und, wenn dieses der Fall ist, auch leichter
die angedeutete Modification, welche übrigens, wenn
auch von einiger Dauer, doch aber nicht bleibend sein
kann, annehmen.

IV. Von dem Widerstande der Leitung verschieden
ist der thatsächlich erwiesene Widerstand, d. h. die
Schwächung, welche jede elektrische Bewegung bei ih-
rem Uebergange aus einem minder dichten in ein dichter-
es Mittel erleidet. Im Sinne meiner Vorstellungs-
weise wird diese Erfahrung dahin zu erweitern sein,
dass die elektrische Bewegung überhaupt bei jedem Ue-

*) Gehl. L. 186.

gange aus einem Mittel in ein anderes eine solche Schwächung erleiden müsse, und dass diese, eben so wie es bei anderen Wellenbewegungen der Fall ist, nur aus einer an jeder Gränze heterogener Mittel statt findenden partiellen Reflexion der andringenden Bewegung entspringen könne, welcher zufolge nur ein Theil derselben in das neue Mittel übergeht, ein anderer Theil aber in das erstere Mittel zurückkehrt, d. h. reflectirt wird. Da es ein allgemeiner Erfahrungssatz ist, dass der Uebergang solcher Bewegungen (z. B. der Schallbewegung) aus einem dichteren in ein minder dichtes Mittel die geringere, dagegen umgekehrt der Uebergang derselben aus einem minder dichten in ein dichteres Mittel die grössere Schwächung derselben erzeugt, so werden wir uns nicht wundern können, wenn wir eben dieses Verhalten auch bei der elektrischen Bewegung wieder finden. Bekanntlich ist bis jetzt nur die bei dem Uebergange der galvanischen Ströme aus Flüssigkeiten in Metalle statt findende Schwächung derselben durch die Erfahrung nachgewiesen. Diese Schwächung ist nun den Dichtigkeiten des Aethers in den leitenden Mitteln von den genannten beiden Arten, so wie dieselben im vorigen Artikel ausführlicher dargestellt worden sind, so vollkommen entsprechend, dass die Richtigkeit meiner Ansichten dadurch an Wahrscheinlichkeit nicht wenig gewinnen dürfte. Eine neue Stütze scheinen dieselben noch durch die Einfachheit zu erhalten, mit welcher die Erklärung der bis jetzt für so räthselhaft gehaltenen unipolaren Leitungsfähigkeit der Flammen sich aus ihnen ergibt. Den neuen Versuchen von Andrews *) zufolge haben wir unter diesem Ausdruck die Eigenschaft verschiedener Flammen zu verstehen, einem von ihnen berührten positiv elektrischen Leitungsdrahte von Platin (ohne Zweifel auch von anderen Metallen) ungleich mehr Elektrizität,

*) P. A. 43, 310. Vergleiche auch Gehl. L. 182 u. 196.

als unter gleichen Umständen einem negativ elektrischen Platindrahte, zu entziehen. Wie nun aber die Elektrizität sehr viel leichter aus einem Metall in eine Flüssigkeit, als umgekehrt aus einer Flüssigkeit in ein Metall übergeht, so wird sie noch ungleich viel leichter aus einem Metalle in die mit so äusserst geringer Dichtigkeit begabte und überhaupt nur schwach leitende Flamme, als umgekehrt aus dieser in jenes übergehen. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Beobachtung Eрман's *) und Andrews's **), dass der positive Poldraht einer Volta'schen Säule die Flamme nur zu berühren braucht, um seine Elektrizität an dieselbe vollständig abzugeben, und dass der Uebergang der Elektrizität von der Flamme zum ableitenden Draht desto grösser ist, je grösser die Berührungsfläche beider gemacht wird. Es kann hier nach nicht bezweifelt werden, dass man eine ziemlich vollständige Ableitung der Elektrizität aus der Flamme erhalten wird, wenn man diese, statt sie von einer Drahtspitze berühren zu lassen, mit einer ableitenden Metallhülle umgibt, in deren Axe das Ende des Zuleitungsdrahts sich befindet. Es ist daher klar, dass von einer wörtlich zu verstehenden unipolaren Leitungsfähigkeit so wenig bei den Flammen, als bei irgend einem andern Körper die Rede sein kann. Bei mehreren Körpern, denen sie früher ebenfalls zugeschrieben worden, ist sie bekanntlich bereits von Ohm ***) als in materiellen Leitungshindernissen begründet nachgewiesen worden; wo aber solche Ursachen der Erscheinung nicht zum Grunde liegen, kann sie nur in derjenigen Schwächung der elektrischen Bewegung bestehen, welche unter dem Namen des Uebergangswiderstandes allgemein bekannt ist.

*) Gehl. L. 209 und 212.

**) P. A. 43, 318.

***) Schweigger's Jahrbuch, 1830. S. 8.

Die bekannten Erfahrungen, dass die Wirkung jeder galvanischen Kette durch eine Vergrößerung der Berührungsfläche des negativen Metalls mit dem flüssigen Leiter beträchtlich verstärkt werden kann, dass eine gleiche Vergrößerung der positiven Metallfläche keine bedeutende Wirkung dieser Art hervorbringt, und dass daher die Wirkung einer galvanischen Kette am grössten ausfällt, wenn man nach Wollaston's Angabe das positive Metall mit dem negativen ganz umgiebt, sind einfache Folgen von der durch die angegebenen Mittel bewirkten oder nicht bewirkten Verminderung des in der Kette vorhandenen Uebergangswiderstandes. Nach meiner Vorstellungsweise wird aber eine solche Verminderung des Uebergangswiderstandes durch Vergrößerung der negativen Metallfläche nicht bloss daraus entspringen, dass die elektrische Bewegung dadurch an Quantität im Ganzen gewinnt (die Zunahme der Stromgrösse durch dieses Mittel kann in der That nicht bedeutend sein), sondern im Wesentlichen daraus, dass, wenn die Flüssigkeit nur zum Theil durch das ableitende Metall und zum Theil auch durch eine nichtleitende Substanz begrenzt wird, die gegen diese letztere andringende Elektrizität von derselben zum Theil zurückgeworfen, zum Theil absorbirt wird, so dass der letztere Theil von jener für die Fortleitung ganz verloren ist, und der erstere sogar direct schwächend auf den Strom der Kette zurückwirkt.

Diese Betrachtung führt mich noch zu einer Vervollständigung dessen, was im vorigen Artikel über die Verschiedenheiten in dem elektrischen Leitungsvermögen der Körper gesagt worden ist. Wenn die daselbst entwickelte Ansicht über den Zustand des Aethers im Innern der verschiedenen Körper auch nur eine ungefähr richtige ist, so wird jede auf einen schlechtleitenden Körper treffende elektrische Aetherbewegung, nachdem sie an der Gränzfläche desselben eine theilweise Reflexion erlitten hat, jedenfalls in denselben eindringen, aber im Innern desselben durch unzählige fernere Reflexionen mehr

und mehr geschwächt werden und in einer gewissen (dem Leitungsvermögen des Körpers entsprechenden) Tiefe ganz erlöschen. In sehr dünnen Schichten werden daher auch die schlechtleitenden Körper immer noch einen kleineren oder grösseren Theil der empfangenen Elektricität durchlassen, und umgekehrt werden auch die guten Leiter einen kleinen Theil derselben zerstreuen. So sehen wir uns denn dahin geführt, den elektrischen Nichtleitern ein ähnliches Absorptionsvermögen für die Elektricität zuzuschreiben, wie wir den undurchsichtigen Körpern ein Absorptionsvermögen für das Licht beilegen, und beide Classen von Erscheinungen zeigen auch hierin eine merkwürdige Analogie.

V. Eine kurzgefasste Vergleichung der aus verschiedenen Quellen entspringenden elektrischen Ströme wird hier nicht am unrechten Orte sein. Wir können drei von einander verschiedene Gattungen elektrischer Ströme unterscheiden, nämlich die galvanischen (und thermoelektrischen), die durch gemeine Elektricität erzeugten und die magnetoelektrischen. Dauernde galvanische und magnetoelektrische Ströme setzen nun bekanntlich einen geschlossenen Leitungsbogen zu ihrem Bestehen voraus, und scheinen daher eine wesentliche Verschiedenheit von den durch gemeine Elektricität erzeugten Strömen zu besitzen, da der Leitungsdraht, welcher den ersten Leiter einer Elektrisirmaschine bloss mit dem Erdboden verbindet, so oft und so lange, als die Maschine in Bewegung ist, von einem elektrischen Strome durchlaufen wird. Erwägt man aber, dass dieses doch immer nur dann der Fall ist, wenn zugleich das Reibkissen der Maschine auch seinerseits mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht, so fällt die scheinbare Discontinuität weg, indem der Erdboden die Vervollständigung des Leitungsbogens um so mehr bewirkt, da dessen geringeres Leitungsvermögen durch seine Ausdehnung und durch die starke Spannung der gemeinen Elektricität in hohem Grade compensirt wird. Da nun die durch das Reibkissen an der Glasscheibe

(am Glaszylinder u. s. w.) entwickelte positive Elektrizität durch eine mechanische Fortführung an den ersten Leiter übertragen wird, so erscheint auch hier die scheinbare Discontinuität in der Leitung aufgehoben, und man wird daher den allgemeinen Grundsatz aufstellen können, dass jeder elektrische Strom von längerer Dauer zu seinem Bestehen einen geschlossenen Leitungsbogen erfordert. Demnach reducirt sich die ganze Verschiedenheit unter den aus verschiedenen Quellen entspringenden elektrischen Strömen, abgesehen von ihrem Quantitätsverhältniss, auf die Verschiedenheit in der Kraft, mit welcher dieselben die Körper, aus denen der erforderliche geschlossene Leitungsbogen gebildet wird, durchdringen. Hier erscheinen nun die Ströme gemeiner Elektrizität, vermöge der ihnen eigenen grossen Spannung, in einem bedeutenden Uebergewicht; für sie giebt es so zu sagen keine Nichtleiter, da sie alle Körper ohne Ausnahme, wenn dieselben nur keine übermässige Dicke besitzen, durchdringen, freilich in vielen Fällen nur mit bedeutender Schwächung. Wenn wir daher den den ersten Leiter einer Elektrisirmaschine mit dem Reibkissen derselben verbindenden isolirten Leitdraht an einer beliebigen Stelle z. B. durch Einschaltung einer Glasplatte oder einer Leidener Flasche unterbrechen, so ist dieses der Einschaltung einer schwach leitenden Flüssigkeitsschicht in den Leitungsbogen eines galvanischen Stroms zu vergleichen; auch findet in jenem Falle, wie in diesem, eine desto geringere Schwächung der elektrischen Strömung statt, je grösser die beiden Berührungsflächen des eingeschalteten schlechteren Leiters mit dem metallischen Theile des Leitungsbogens sind. In wie weit durch eine solche Vergrösserung der Berührungsflächen der Widerstand der sogenannten Nichtleiter auch für galvanische Ströme vermindert werden könne, bleibt fernerer Versuchen (die gewiss nicht ohne Interesse sein würden) zu ermitteln übrig.

Was nun im Besonderen noch die magnetoelektrischen Ströme betrifft; so bieten sie insofern ein besonderes Interesse dar, als aus ihrem ganzen Verhalten hervorzugehen scheint, dass sie hinsichtlich der ihnen eigenen elektrischen Spannungsstärke zwischen den galvanischen und den durch gemeine Elektrizität erzeugten (obwohl jenen näher) stehen.

VI. Ein für die allgemeine Elektrizitätslehre sehr wichtiger Gegenstand ist die polarisch-elektrische Erregung vieler Krystalle durch eine Temperaturänderung derselben. Alles wohl erwogen, scheint mir für diese merkwürdige Erscheinung nur eine annehmliche Ursache vorhanden zu sein. Als erste Bedingung ihres Auftretens in solcher Spannungsstärke, dass sie elektroskopisch wahrnehmbar ist, muss ohne Zweifel ein sehr geringes elektrisches Leitvermögen der Krystalle, die sie sollen zeigen können, genannt werden, und die Erfahrung hat im Voraus diese Behauptung bestätigt *). Nun sind wir durch Mitscherlich's sinnreiche Versuche mit der merkwürdigen Thatsache bekannt geworden, dass viele krystallisirte Körper durch Erwärmung nach verschiedenen Richtungen eine ungleichförmige Ausdehnung erleiden. Verbinden wir hiermit den Umstand, dass nur solche Krystalle die fragliche elektrische Erregung zeigen, welche in irgend einer Beziehung eine Ungleichförmigkeit in ihrer äusseren Gestalt besitzen, so finden wir uns, dünkt mich, unwillkürlich zu der Vermuthung geführt, dass diese Elektrizitätsentwicklung wohl nur aus einer ungleichförmigen Vertheilung des durch

*) Sollten nicht die schwarzen Turmaline, welche die schwächste Erregung zeigen, ein grösseres elektrisches Leitvermögen, als die heller gefärbten, oder auch vielleicht eine etwas andere innere Anordnung der kleinsten Theile (etwa durch das Pigment bewirkt) besitzen? Dass sie nicht so, wie jene, bei stärkerer Erhitzung zerspringen, deutet wohl darauf hin.

die Temperaturänderung hervorgerufenen Drucks im Innern der bezeichneten Krystalle möge entspringen können. Es scheint mir nicht, dass dieser Vermuthung etwas Erhebliches im Wege stände. Dass z. B. auch Fragmente von erregbaren Krystallen die Erscheinung zeigen, wird davon herzuleiten sein, dass auch in diesen noch eine ähnliche Ungleichförmigkeit der Structur, wie im ganzen Krystall, vorhanden sein wird. Wenn nun auf solche Weise wirklich freie Elektricität entwickelt wird, so müssen an nichtleitenden Körpern, dem allgemeinen Gesetze aller Elektricitäts-erregung zufolge, die beiden elektrischen Gegensätze auch zugleich zum Vorschein kommen, dieselben also das zeigen, was man mit dem im Allgemeinen sicher nicht sehr angemessenen Ausdruck »elektrische Polarität« zu bezeichnen pflegt. Der Ursprung der Krystalle scheint von keiner Bedeutung für ihre Thermoelektricität zu sein, da sie bei Krystallen von der verschiedenartigsten Herkunft vorkommt. Man hat zwar zur Bewirkung einer thermoelektrischen Erregung der Krystalle am gewöhnlichsten eine *gleichmässige*, doch aber mit entschiedenem Erfolge auch wiederholt eine *ungleichmässige* Erwärmung derselben angewendet; im Allgemeinen aber darf die Erwärmung der Krystalle nicht zu stark sein, weil sie sonst, und das ist eben ein directer Beweis von einer durch Erhitzung zu steigenden Ungleichförmigkeit in der Vertheilung des Drucks in ihrem Innern, oft zerspringen *). Dass es Krystalle giebt, welche schon in gewöhnlicher Temperatur elektrische Polarität zeigen, scheint mir nicht weniger bemerkenswerth zu sein.

In Beziehung auf die thermoelektrische Erregung homogener Metalle ist, wie mir scheint, die Frage erlaubt, ob die elektrischen Ströme, welche sich durch eine ungleichförmige Erwärmung in homogenen Metallen

*) P. A. 39, 290.

hervorrufen lassen, in allen Fällen aus einer und derselben (näheren) Ursache entspringen, oder ob diese nicht vielmehr eine zwiefache, nämlich einerseits eine bestimmte Ungleichförmigkeit im innern Gefüge der Metalle und andererseits eine lediglich durch die Art der Versuchsanstellung veranlasste Ungleichförmigkeit in der Verbreitung der Wärme innerhalb der homogenen Metallmassen, sein könne? Die bisher über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Thatsachen lassen mich, so weit ich sie zu übersehen vermag, in der That vermuten, dass das Letztere der Fall sei. Wenn nun eine bestimmte Ungleichförmigkeit im inneren Gefüge metallischer Körper wirklich für sich allein bei einer ungleichen Erwärmung jener eine Elektrizitätsentwicklung zu verursachen vermöchte, so würde dieselbe offenbar der thermoelektrischen Erregung der Krystalle analog sein, und man dürfte dann wohl fragen, ob sie nicht, wenn auch nur in sehr geringer Stärke, ebenfalls bei einer *gleichmässigen* Temperaturänderung solcher Metallstücke, welche sich für dieselbe überhaupt besonders empfänglich zeigen, wahrzunehmen sein sollte? Unter den umfassenden Versuchen Seebeck's finden sich einige *), welche diese Frage verneinend beantworten; indessen scheint mir der Gegenstand doch eine fernere Untersuchung mit sehr empfindlichen Hilfsmitteln zu verdienen. Es dürften dazu übrigens jedenfalls Multiplicatoren mit kurzen und dicken Drähten (vielleicht Fechner's thermoelektrischer Multiplicator) anzuwenden sein.

Diejenigen elektrischen Ströme, welche durch eine Ungleichförmigkeit in der Bewegung der Wärme innerhalb homogener Metallbogen hervorgerufen werden, gehören ohne Zweifel in die allgemeine Kategorie des Thermomagnetismus, welchem der folgende Artikel gewidmet ist.

*) P. A. 6, 272. Eine beträchtliche Temperaturerniedrigung ist, so viel mir bekannt ist, noch nicht versucht worden.

VII. Die Erklärung des Thermomagnetismus ist von einer Einsicht in das eigentliche Wesen der Körperwärme so unzertrennlich, dass ein bescheidener Versuch, darüber zu einiger Aufklärung zu gelangen, wohl auf eine nachsichtige Beurtheilung rechnen darf.

Die neueren hochwichtigen Erfahrungen über die strahlende Wärme von Melloni und Forbes lassen eine so grosse Analogie zwischen Lichtstrahlen und Wärmestrahlen erkennen, dass man, im Sinne der Undulationstheorie, nicht mehr zweifeln kann, dass die letzteren, wie die ersteren in Aetherundulationen bestehen, welche aus transversalen Schwingungen der oscillirenden Aethertheilchen zusammengesetzt sind. Dadurch scheint nun aber eine grosse Kluft zwischen den Erscheinungen der strahlenden Wärme und denen der Körperwärme entstanden zu sein. Das Verbindungsglied zwischen beiden liegt indessen, wie mir scheint, nicht fern. So wie nämlich *Lichtstrahlen* von einem *leuchtenden* Körper ausgehen, eben so gehen *Wärmestrahlen* von einem *warmen* Körper aus. Der leuchtende und der warme Zustand eines Körpers müssen daher einander eben so ähnlich sein, wie Lichtstrahlen und Wärmestrahlen es unter einander sind. Schreibt man daher einem leuchtenden Körper gewisse Schwingungen seiner Atome als Ursache der leuchtenden Aetherbewegung zu, so kann man offenbar nicht umhin, solche Atomenschwingungen auch als das eigentliche Wesen der Körperwärme und damit als Ursache der thermischen Aetherbewegung anzusehen. Es entsteht nun die Frage: Sind der leuchtende und der warme Zustand der Körper, so wie Licht- und Wärmestrahlen, dem Wesen nach identische und nur der Intensität nach verschiedenartige Erscheinungen, oder besteht zwischen denselben eine spezifische Verschiedenheit? Recurriren wir auf Thatsachen, so finden wir Folgendes:

1. Das Lichtspectrum der Sonnenstrahlen ist von dem Wärmespectrum völlig verschieden;

2. Es besteht keine Uebereinstimmung zwischen der Diaphanität und der Diathermanität der Körper;
3. Es giebt einen warmen Zustand der Körper, der nicht leuchtend ist, und umgekehrt einen leuchtenden Zustand derselben, der von ihrem warmen Zustande verschieden ist, obgleich derselbe nicht ohne Wärme zur Erscheinung kommen kann, da es überhaupt keinen von aller Wärme freien Körperzustand giebt. Dieser sehr merkwürdige leuchtende Zustand ist das, was wir das *Phosphoresciren* der Körper nennen *).
4. Die Lichtstrahlen der Sonne und anderer leuchtender Wärmequellen lassen sich von den gleichzeitig aus denselben ausfahrenden Wärmestrahlen vollständig trennen, so dass jene alle wärmende Kraft verlieren.

*) Anders vermag ich die Erscheinungen der Phosphorescenz nicht zu deuten. Sie für elektrische Entladungserscheinungen zu halten, ist mir unmöglich. Wenn man bedenkt, welcher Verstärkungsmittel es bedarf, um die elektrischen Entladungen des Zitterrochens leuchtend zu machen, wie kann man da das Leuchten des Johanniswürmchens und gar eines *in Wasser befindlichen* Infusionsthierchens für elektrische Entladungsfunken halten? Musste nicht der zarte Organismus dieser Thierchen durch eine einzige Entladung von einer Licht erzeugenden Stärke völlig zerstört werden? Ist aber das Licht der Leuchtthierchen kein elektrisches, so wird eben so wenig das Licht des faulenden Holzes u. s. w. es sein, wo zu einer Elektricitätsentwicklung in der That alle sonst als nothwendig erkannten Momente fehlen; und man muss daher alle Erscheinungen der Phosphorescenz als gleichartige und zwar als in bloss leuchtenden Atomschwingungen bestehende Erscheinungen betrachten. Wie könnte auch ein elektrischer Funke in einem durch nichtleitende diaphane Substanzen von demselben getrennten Körper elektrische Ladungszustände, und noch obendrein länger dauernde, hervorbringen!

Diese Thatsachen beweisen zur Evidenz, dass Licht und Wärme zwei specifisch verschiedene Dinge sind, wenn auch das Wesen ihrer Verschiedenheit uns zur Zeit noch unbekannt ist.

Wenn nun der warme und der leuchtende Zustand der Körper in schwingenden Bewegungen ihrer Atome bestehen, so sind diese Zustände insofern dem schallenden Körperzustande analog, als auch dieser seinem Wesen nach auf Molecularschwingungen beruht. Beide Arten von Zuständen zeigen aber sehr wesentliche Verschiedenheiten, von denen der grosse Unterschied in der Geschwindigkeit ihrer Verbreitung innerhalb einer gegebenen Körpermasse zunächst in die Augen fällt. Wie gering ist die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Wärme innerhalb der Körper verbreitet, verglichen mit der Geschwindigkeit der Schallfortpflanzung innerhalb derselben! Die Fortpflanzung des Schalles innerhalb der Körper geschieht nun durch Schallwellen, deren jede aus zwei Hälften besteht, in deren jeder eine mehr oder minder beträchtliche Zahl von Atomen gleichzeitig in einer gleichgerichteten Bewegung begriffen ist, wobei aber die Bewegungsrichtungen in den beiden Hälften der Schallwelle einander entgegengesetzt sind. Schallwellen werden aber dadurch erzeugt, dass an einem Punkte eines Körpers eine gewisse Menge von seinen Atomen durch äussere Einwirkungen zu Hin- und Herschwingungen veranlasst wird. Indem dabei ein Atom aus seiner Stelle rückt, zieht es sein benachbartes, dieses zieht ein drittes, dieses wieder ein viertes u. s. w. mit sich fort, so dass, wenn das erste Atom seine Excursion vollendet hat, eine ganze Reihe benachbarter Atome den Impuls zu einer ähnlichen Bewegung empfangen hat. Die Zahl dieser letzteren ist daher von der Dauer der Excursion des ersten Atoms abhängig, da die Geschwindigkeit, mit welcher der bewegende Impuls sich von einem Atom zum andern fortpflanzt, offenbar nur von der inneren Constitution eines jeden Körpers abhängig ist.

Je rascher daher die Schwingungen der Atome sind, desto kleiner ist die Zahl der zu gleicher Zeit in gleicher Bewegung begriffenen Atome, desto kürzer mit andern Worten die Schallwelle. Denken wir uns nun die Geschwindigkeit der primitiven Atomschwingungen so gross, dass dadurch nur die das schwingende Atom unmittelbar begrenzenden Atome afficirt werden, und dass sogar eine vielfache Wiederholung jener erforderlich ist, um selbst diese zu ähnlichen Schwingungen von nahe gleicher Grösse zu veranlassen (wobei ihre Trägheit den merklichsten Widerstand leisten wird), so haben wir, wie ich glaube, ein Bild von dem, was im Innern aller durch Mittheilung sich erwärmenden Körper vorgeht, und die Langsamkeit der Wärmeverbreitung im Innern derselben wird nicht mehr räthselhaft erscheinen. Hiernach würde also der grosse Unterschied zwischen den Schallschwingungen und Wärmeschwingungen der Körper darin bestehen, dass bei den letzteren jedes Atom seine Schwingungen für sich allein vollführt. Nach diesen Vorstellungen würde nun der Zustand eines gänzlichen Mangels an Wärme in einer absoluten Ruhe der Körperatome bestehen, und diese (oder das absolute thermometrische 0°) würde, bei Zugrundelegung von Rudberg's Luftausdehnungscoëfficienten bei $-274^{\circ},35\text{ C}$ statt finden.

Schallschwingungen werden bekanntlich nur durch Körpertheilchen fortgepflanzt; der zwischen denselben befindliche Aether vermittelt dabei vermöge seiner äussersten Elasticität die Fortpflanzung der Bewegung, aber die Schwingungen der Aethertheilchen haben für die Schallleitung keine Bedeutung. Anders verhält es sich mit der durch die in Wärmeschwingungen begriffenen Körperatome den sie begrenzenden Aethertheilchen mitgetheilten Bewegung; diese Bewegungsmittelung ist von solcher Bedeutung, dass, bei der ungeheuren Geschwindigkeit der Wärmeschwingungen, sogar die Frage erlaubt ist, ob nicht am Ende die Uebertragung der

schwingenden Bewegung von einem Atom zum andern wesentlich durch die Schwingungen der zwischen denselben befindlichen Aethertheilchen bewirkt werden möge? Was nun die Fortpflanzung der Bewegung im angränzenden Aether betrifft, so ist ersichtlich, dass während einer einfachen Exeursion eines Atoms eine ganze Reihe von Aethertheilchen zu derselben Bewegung angeregt wird, und diese bilden dann eine *elementare Wärmewelle* (ganz auf eben die Weise, wie die Optik eine elementare Lichtwelle aus einer Reihe leuchtend erschütterter Aethertheilchen entstehen lässt), deren viele endlich durch ihre Vereinigung eine *wirksame Wärmewelle* erzeugen.

Den Folgerungen, welche Forbes und Melloni aus ihren Versuchen gezogen haben, liegt die Annahme zum Grunde, dass die Erwärmung eines Körpers (der thermoelektrischen Säule) durch die auf denselben treffenden Wärmestrahlen der Oscillationsgeschwindigkeit der in denselben schwingenden Aethertheilchen proportional sei, und daraus würde im Sinne der vorgetragenen Ansichten folgen, dass die Temperatur eines Körpers durch die Oscillationsgeschwindigkeit seiner schwingenden materiellen Theilchen bestimmt werde. Zieht man aber die mächtige ausdehnende Kraft der Wärme in Betracht, so muss man es wahrscheinlich finden, dass auch die Excursionsweite der schwingenden Theilchen bei den Erscheinungen der Körperwärme eine bedeutende Rolle spiele. erinnert man sich ferner, dass Melloni den Wärmestrahlen aller von ihm benutzten Wärmequellen eine gleiche Polarisirbarkeit (freilich im Widerspruch mit Forbes) zuschreibt, und dass Forbes aus seinen Versuchen das Resultat gezogen hat, dass das mittlere Brechungsverhältniss aller directen Strahlen aus den von ihm angewandten Wärmequellen erstaunlich wenig variire *), so wird man sich gestehen müssen,

*) P. A. 45, 459.

dass der vorliegende Gegenstand noch vieler Aufklärungen bedürfe. Sollte es nicht zweckmässig sein, die aus einem und demselben Körper bei sehr verschiedenen Temperaturen desselben ausfahrenden Wärmestrahlen einer genauen Untersuchung zu unterwerfen? Auf eine sehr einfache Weise würde dazu, wie mir scheint, eine Metallstange von entsprechenden Dimensionen, deren eines Ende in einem weissglühenden Zustande zu erhalten sein würde, dienen können. Dabei würden, was gewiss nicht unwichtig ist, die Resultate völlig frei von solchen Einflüssen bleiben, welche etwa aus einer Verschiedenheit in der materiellen Beschaffenheit der Wärmequellen entspringen möchten. Nicht minder, als Versuche mit solchen homogenen Wärmequellen, dürften auch Versuche mit farbigen Flammen von Interesse sein. Wie viel übrigens zur Aufklärung der Wärmeerscheinungen auch noch zu thun übrig bleibt, so scheint mir doch, dass die im Vorigen entwickelte Ansicht über das Wesen der Körperwärme schon jetzt die meisten von dieser abhängigen Erscheinungen, als reine moleculare Bewegungserscheinungen, dem Verstande zugänglicher mache, in welcher Beziehung ich nur die verschiedenen Erregungsarten der Wärme, alle Arten von Wärmemittheilung, die Wärmeausstrahlung, die Wärmecapacität, die Wärmebindung (und Entbindung) und die Ausdehnung und Formänderung der Körper durch die Wärme besonders nennen will. Bei allen diesen Erscheinungen spielen die Dichtigkeitsverhältnisse des Aethers im Innern der Körper ohne Zweifel eine bedeutende Rolle.

Besteht nun die Temperatur eines Körpers in schwingenden Bewegungen seiner Atome, so wird sich um so leichter begreifen lassen, wie der Contact heterogener Körper von gleicher Temperatur, vermöge der Anziehungswirkung zwischen den heterogenen Atomen und der Dichtigkeitsverschiedenheiten des Aethers innerhalb dieser Körper, darin eine Störung verursachen könne. Diese Betrachtung führt uns nun weiter zu der

Frage: was wird geschehen, wenn zwei homogene oder heterogene Metallstücke von *ungleicher* Temperatur mit einander in Berührung kommen? Nehmen wir zuerst den einfacheren Fall, wenn die einander berührenden ungleich warmen Metalle homogen sind, so findet sich die intensivere Schwingungsbewegung der Atome offenbar in dem wärmeren; sobald daher dieses mit einem kälteren Stück desselben Metalls in Berührung kommt, wird an den Berührungspunkten beider eine Störung in den beiderseitigen Atomenschwingungen erfolgen; in dem kälteren werden dieselben an Intensität zunehmen, in dem wärmeren werden sie dagegen an Intensität abnehmen. Der Fall ist mithin dem einfachen Contact gleich warmer heterogener Metalle analog; wenn daher dieser eine Elektrizitätsentwicklung zu verursachen vermag, so wird auch der Contact ungleich warmer homogener Metalle dasselbe, wenn auch in viel geringerem Masse, zu thun im Stande sein können, und zwar wird, wenn beide Metallstücke einen geschlossenen Bogen bilden, der zum Vorschein kommende elektrische Strom eine von dem wärmeren zum kälteren Metall gehende Richtung haben müssen. Die Erfahrung hat nun bereits ergeben, dass dieses wirklich bei vielen Metallen, nach Emmet*) bei Platin, Gold, Silber, Kupfer und Nickel, der Fall ist; und da eben diese Metalle sich durch die Gleichförmigkeit ihrer inneren Structur (welche sich auch durch ihr Verhalten in Beziehung zur Elektrizitäts- und Wärmeleitung zu erkennen giebt) auszeichnen, so dürfen wir wohl die Richtung ihrer thermoelektrischen Erregung für die normale halten. Diese Richtung ist nämlich, wie Emmet's Versuche ergeben haben, bei den übrigen Metallen die entgegengesetzte. Nach den Erfahrungen anderer Physiker**) werden nun zwar noch meh-

*) Dove, Repertorium. I, 344.

**) P. A. 44, 631.

rere von diesen letzteren (z. B. das Eisen) in die erste Abtheilung der Metalle zu setzen sein; aber dass dessenungeachtet nicht alle Metalle die als normal bezeichnete Richtung der thermoelektrischen Erregung zeigen, davon habe ich mich durch entscheidende Versuche mit zwei homogenen Zinkstreifen *A* und *B*, Fig. 18, überzeugt. Diese Zinkstreifen sind 1 Meter lang und 8 Millimeter breit. Nachdem das Ende *a* von *A* durch eine Weingeistflamme erhitzt worden war, wurde das kalte Ende *b* von *B* auf jenes hinabgelassen; die Enden *a'* und *b'* standen mit dem Multiplicator in Verbindung. Der Strom gieng stets von *b* zu *a*, d. h. vom Kalten zum Heissen, über, und dieses war auch dann der Fall, als *b* mit *a* durch ein sehr dünnes Zinkstückchen in bleibende Verbindung gebracht worden war. Zwei ganz gleichgeformte Kupferstreifen gaben in beiden Fällen einen normal gerichteten Strom. Auf die Frage, worin das anormale Verhalten des Zinks und der übrigen mit demselben übereinstimmenden Metalle begründet sein könne, lässt sich für jetzt nur mit einer Muthmassung antworten, der nämlich, dass es wohl hauptsächlich aus dem inneren Gefüge dieser Metalle entspringen möge. Diese Vermuthung wird, wie mir scheint, durch die sonderbaren elektrischen Ströme unterstützt, welche Matteucci im erstarrenden Wismuth beobachtet hat *).

Gehen wir nun zu der thermoelektrischen Erregung heterogener Metalle über, so müssen wir, um über dieselbe zu Aufschlüssen zu gelangen, uns wohl vor Allem der wichtigen Erfahrung Seebeck's **) erinnern, dass *jedes* Metall, wenn es bis zu einem gewissen Grade erhitzt worden, durch Berührung mit *jedem* beliebigen andern Metalle, welches *kalt* ist, *negative*, dieses letztere dagegen *positive* Elektricität annimmt. Ueberlegen

*) A. a. O. 630.

**) P. A. 6, 341.

wir weiter, was für eine Einwirkung die Erwärmung einer Berührungsstelle zweier heterogener Metalle auf eben diese Metalle möge ausüben können, so springt so gleich in die Augen, dass dieselben sich, je nach der Verschiedenheit ihrer Wärmecapacität, *ungleich* erwärmen werden; das mit der geringeren Wärmecapacität begabte Metall wird sich nothwendig stärker, als das mit der grösseren Capacität begabte, erwärmen müssen, und es wird demnach bei jeder Temperatur der Wärmequelle zwischen den einander berührenden heterogenen Metallen eine Temperaturdifferenz unfehlbar statt finden müssen. Wir sehen uns daher hinsichtlich der dadurch bewirkten Elektricitäts-erregung an die so eben angeführte Erfahrung Seebeck's (mit welcher Emmet's mit Hülfe des galvanischen Multipliers gewonnene Thatsachen im Ganzen übereinstimmen) gewiesen. Ihr zufolge wird daher bei der Erwärmung einer Berührungsstelle heterogener Metalle das mit der geringeren Wärmecapacität begabte am meisten sich erwärmende Metall *negative*, das andere weniger sich erwärmende *positive* Elektricität annehmen, und demnach der im geschlossenen Bogen erscheinende elektrische Strom von jenem zu diesem durch die erwärmte Berührungsstelle übergehen. Will man diese Folgerung durch die Erfahrung prüfen, so darf man nur zwei Streifen von solchen heterogenen Metallen, deren relative Wärmecapacitäten sicher genug bekannt sind (z. B. Streifen von Antimon und Wismuth, Eisen und Platin, Eisen und Wismuth, Kupfer und Wismuth etc.), mit einander in Berührung bringen, die Berührungsstelle zwischen zwei Finger fassen, und die freien Enden beider Metallstreifen mit dem Multiplier verbinden. Ohne Ausnahme sieht man dann die Nadel in einer Richtung ausweichen, welche zu erkennen giebt, dass von dem mit der grösseren Wärmecapacität begabten (kälter bleibenden) Metalle positive Elektricität in den Multiplier übergegangen ist.

Diese Thatsachen machen es einigermaßen wahrscheinlich, dass die nach den Wärmecapacitäten geordnete Reihenfolge der Metalle mit der thermomagnetischen Reihe derselben zusammenfallen möge, und ich halte es daher nicht für zwecklos, beide Reihen, wenigstens so weit sie die gewöhnlicheren Metalle betreffen, mit einander zu vergleichen. Es leuchtet jedoch von selbst ein, dass, um dieses mit entscheidendem Erfolge thun zu können, beide Momente, sowohl die Wärmecapacität, als auch das relative thermomagnetische Verhalten, bei jedem Metalle an einem und demselben Stücke (und zwar die erstere der Vorsicht wegen zuerst) erforscht sein sollten; denn die Unterschiede der Wärmecapacitäten sind bei vielen Metallen so gering, die sehr genaue Ermittlung derselben ist so schwierig, und die aus verschiedenen Gegenden herstammenden Metalle derselben Art sind oft von so abweichender Beschaffenheit, dass die Vergleichung solcher Data, welche nicht durch Versuche mit einem und demselben Stücke eines jeden Metalls erhalten worden sind, auf keinen Fall ein zuverlässiges Resultat geben kann. In der folgenden Nebeneinanderstellung sind die gewöhnlicheren Metalle unter *A* nach ihren Wärmecapacitäten (entnommen aus Baumgartner's Naturlehre, Supplementband S. 1030) und unter *B* nach ihrem thermomagnetischen Verhalten (entnommen aus Seebeck's bekannter Reihe in P. A. 6, 17) geordnet.

<i>A</i>	<i>B</i>
Wismuth	Wismuth
Blei	Gold
Gold	Quecksilber
Quecksilber	Blei
Platin	Zinn
Antimon	Platin
Zinn	Silber
Silber	Zink
Zink	Kupfer
Kupfer	Eisen
Eisen	Antimon.

Diese beiden Reihen zeigen im Grunde nur eine sehr bedeutende Abweichung von einander, nämlich hinsichtlich der Stelle, welche das Antimon in beiden einnimmt. Da es viel zu gewagt sein würde, in der Angabe der Wärmecapacität dieses Metalls einen jene Abweichung begründenden Irrthum zu vermuthen, so wird man vor der Hand, bis neue entscheidende Versuche darüber bekannt sein werden, annehmen müssen, dass auf das thermomagnetische Verhalten der Metalle ausser der Wärmecapacität noch andere ihrer Eigenschaften von Einfluss seien. In dieser Beziehung dürfte unter Anderem zu berücksichtigen sein, dass Antimon und Wismuth, die äussersten Glieder in der thermomagnetischen Reihe der Metalle, in der galvanischen Spannungsreihe fast zusammenfallen, so dass jede thermoelektrische Erregung derselben in einem geschlossenen Bogen beinahe vollständig, ungeschwächt durch eine entgegengesetzte elektromotorische Wirkung, zur Erscheinung kommen kann. Freilich findet sich beim Blei und Zinn ein ähnliches fast zusammenfallendes elektromotorisches Verhalten, und diese beiden Metalle zeigen dessenungeachtet keine so bedeutende thermoelektrische Differenz. Weitere experimentelle Aufklärungen über alle diese Verhältnisse sind daher äusserst wünschenswerth, und zwar ganz besonders auch über den Wechsel in der Richtung der thermoelektrischen Erregung, welcher sich in vielen Fällen bei höheren Temperaturen einstellt. Es dürfte namentlich zu ermitteln sein, ob (besonders bei höheren Temperaturen) nicht auch das Wärmeleitungsvermögen der Metalle von Einfluss auf die Erscheinungen sein könnte.

Es ist einleuchtend, dass die Temperaturdifferenz zweier sich berührender heterogener Metalle bei deren Erwärmung dann am bedeutendsten ausfallen wird, wenn nicht die Berührungsstelle derselben, sondern das mit der geringeren Wärmecapacität begabte Metall unmittelbar neben der Berührungsstelle erwärmt (oder auch er-

kältet) wird, und demgemäss sollte also auch die thermoelektrische Erregung beider Metalle bei dieser Einrichtung am stärksten ausfallen. Umgekehrt wird die Temperaturdifferenz derselben am geringsten ausfallen (indessen immer noch merklich sein), wenn das mit der grösseren Wärmecapacität begabte Metall in der Nähe der Berührungsstelle erwärmt wird, und die thermoelektrische Erregung sollte daher in diesem Falle auch am schwächsten sein. Dass eine solche Beziehung der thermoelektrischen Erregung zu der Erwärmungsstelle wirklich statt findet, habe ich in vielen Fällen unzweideutig wahrgenommen, bin jedoch nicht im Stande, darüber Versuche anzuführen, die mit allen erforderlichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt worden wären.

Ich kann diesen Artikel nicht beschliessen, ohne mir noch die Frage erlaubt zu haben, ob die im Vorigen entwickelte Ansicht nicht vielleicht auch zu dem Gesetze führen dürfte, von welchem die Richtung der durch Aneinanderreiben heterogener Körper zu erzeugenden elektrischen Bewegung abhängig ist? Reibt man nämlich zwei mit ähnlichen Oberflächen versehene heterogene Körper gegen einander, so wird im Allgemeinen, wie man wohl mit Grund annehmen darf, der mit der geringeren Wärmecapacität begabte sich am meisten erwärmen. Eine Elektrizitätsentwicklung ist von solchem Reiben erfahrungsmässig unzertrennlich. Wenn nun die in Rede stehende Ansicht Grund haben sollte, so würde die positive Elektrizität im Allgemeinen an dem mit der grösseren Wärmecapacität begabten Körper auftreten müssen. Bei dem Aneinanderreiben heterogener Metalle scheint nach Emmet's Versuchen dieses Verhalten im Allgemeinen in der That statt zu finden, und bei unsern Elektrisirmaschinen erscheint die positive Elektrizität ebenfalls an dem mit der grösseren Wärmecapacität begabten Glase. Ich kann noch hinzufügen, dass die untere Platte meines Condensators durch Reiben mit allen folgenden Substanzen, mit Fliesspapier, Holz, Kork,

Hollundermark, Leder, mit einem Strohalm, mit den Haaren eines Pinsels, mit dem Schwefel eines Schwefelhölzchens, mit dem Lacküberzuge eines Korkes u. s. w. kräftig negativ elektrisch wurde. Dass dieser Gegenstand Beachtung verdiene, ist daher wohl nicht zweifelhaft.

VIII. Die im vorigen Artikel entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Körperwärme führen zu einer, wie mir scheint, naturgemässen Erläuterung der durch die strömende Elektrizität bewirkten Erwärmung der von ihr durchlaufenen Leiter. Ich muss hier zunächst auf die allgemeine Wechselwirkung aufmerksam zu machen mir erlauben, welche zwischen den materiellen Atomen der Körper und den sie umgebenden Aethertheilchen statt findet. Wir sehen, dass leuchtend warme Körper Lichtstrahlen und Wärmestrahlen aussenden, und dass eben diese Strahlen wieder fähig sind, in entfernten Körpern, in welche sie eindringen, eine Lichtentwicklung (Phosphoresenz) und eine körperliche Ausdehnung (durch Erwärmung) hervorzubringen. Bei diesen beiden Arten von Aetherundulationen können, der Theorie zufolge, in der Richtung der Fortpflanzung der Aetherbewegung keine merkliche periodische Dichtigkeitsänderungen des Aethers statt finden; dass sie aber dennoch wirklich dabei statt finden, was denn freilich nur in auf der Fortpflanzungsrichtung der Wellenbewegung senkrechten Richtungen möglich bleibt, geht eben aus den materiellen Wirkungen der Licht- und Wärmestrahlen unwidersprechlich hervor. Lichtstrahlen vermögen, so viel wir bis jetzt wissen, nur sehr geringe materielle Wirkungen hervorzubringen; diese beschränken sich auf die Bewegung der Regenbogenhaut des Auges, auf die Affection der Sehnerven, auf einige langsam vor sich gehende chemische Wirkungen und auf Erzeugung der Phosphoresenz. Wärmestrahlen dagegen vermögen unter Umständen die beträchtlichste Ausdehnung der Körper, in welche sie eindringen, und zwar

mit einer unwiderstehlichen Gewalt zu bewirken, und in vielen Fällen auch zusammengesetzte Körperatome in ihre heterogenen Bestandtheile zu zertrennen. Hieraus dürfen wir schliessen, dass bei dem leuchtend vibrirenden Aether die schwächsten, bei dem in Wärmeschwingungen begriffenen Aether dagegen ungleich bedeutendere periodische Dichtigkeitsänderungen statt finden. Diese letzteren werden nun, nach meiner Vorstellungsweise, von den bei der elektrischen Aetherbewegung statt findenden noch beträchtlich übertroffen. Wenn wir daher sehen, dass mit der Verbreitung der Wärme im Innern elektrischer Leiter eine Elektricitätsentwicklung verknüpft ist, so wird es noch weniger befremden können, dass umgekehrt die elektrische Aetherbewegung eine intensive Wärmeentwicklung in den von ihr durchlaufenen Leitern zu bewirken vermag, welche, wie wir wissen, unter Umständen bis zu einer höchst gewaltsamen Trennung ihrer Theilchen geht. Alles reducirt sich hierbei auf eine Bewegungsmittheilung von Seiten der vibrirenden Aethertheilchen an die von denselben eingeschlossenen Körperatome, deren gegen die der Aethertheilchen überwiegende Trägheit jedoch durch ihren Widerstand gegen die andringende Aetherbewegung in vielen Fällen eine solche Steigerung der Intensität der letzteren verursacht, bei welcher die gegenseitige Anziehung unter den Atomen derselben nicht mehr das Gleichgewicht zu halten vermag, was denn, je nach den Umständen, eine Schmelzung und selbst eine Verflüchtigung oder gänzliche Zertrümmerung des fraglichen Körpers zur Folge haben muss *).

*) Ich kann es mir nicht versagen, hier als ein sehr bezeichnendes Beispiel von der zertrümmernden Gewalt der Elektricität die auffallende Wirkung eines Blitzschlages kurz zu beschreiben, welche ich vor einer Reihe von Jahren in der Nähe von Catlenburg zu beobachten Gelegenheit gehabt habe. Die Domaine Catlenburg (unweit Northeim)

IX. Die so eben versuchte Darstellung führt auch zu einer anscheinend plausiblen Erklärung des elektrischen Lichts. Elektrisches Licht sehen wir sowohl an elektrischen Leitern, als an den sogenannten Nichtleitern immer dann zum Vorschein kommen, wenn die sie durchdringende elektrische Bewegung einen hinreichenden Grad von Intensität besitzt. Betrachten wir zuerst den elektrisch leuchtenden Zustand eines guten Leiters, eines Metalls nämlich, so sehen wir denselben beständig mit einer sehr beträchtlichen Erwärmung verbunden, und im vorigen Artikel ist bereits im Allgemeinen erörtert worden, wie die diesem Zustande entsprechenden Atomen-

liegt auf einer Anhöhe, welche das Thal der Ruhme begrenzt, und ist gegen Südwest durch eine ausgedehntere Gruppe von niederen Bergen vom Thale der Leine getrennt. Die Ruhme fließt am Fusse jener Anhöhe vorbei durch einen kleinen Eichenwald hindurch. Ein am Ufer dieses Flusses stehender alter Eichbaum wurde nun an einem Sommernachmittage durch einen Blitzstrahl getroffen und theilweise zerspalten. Als ich aber am folgenden Morgen einen auf einer Anhöhe etwa eine halbe Stunde Wegs von da belegenen Wald betrat, wurde ich durch einen Anblick überrascht, so seltsam, wie mir kein ähnlicher wieder vorgekommen ist. Ich sah einen jüngeren Eichbaum von etwas mehr als einem Fuss Durchmesser vor mir, dessen Stamm in ungefähr 10 Fuss Höhe quer durchgerissen, und dessen Krone, vielfach zerrissen und zerzaust, dicht am Stamme so hinabgesunken war, dass sie mit dem an ihr sitzend gebliebenen oberen kurzen Stammende auf der Erde ruhte. Die Krone war von einem wie mit Menschenhänden um sie herumgelegten Kranze von Trümmern der Zweige und Aeste umgeben; kleinere Holzstücke aber fanden sich noch in ansehnlicher Entfernung von dem Baume umhergeschleudert, und zwar zeigten sich diese bis in ihre feinsten Fasern zersplittert und zerrissen. Ein auf den Baum herabstürzender Blitzstrahl kann diese sonderbaren Wirkungen schwerlich hervorgebracht haben; ich glaube daher, dass sie Wirkungen eines muthmasslich durch den zuerst erwähnten Blitzstrahl verursachten Rückschlages gewesen sein mögen.

schwingungen durch die elektrische Aetherbewegung verursacht werden können. Das Hinzutreten der leuchtenden Atomenschwingungen, wie sie in jedem leuchtenden Körper angenommen werden müssen, kann nun im Allgemeinen nicht mehr befremden; es scheint nur, und das ist unstreitig ein wohl zu beachtender Umstand, anzudeuten, dass die Schwingungen, sowohl der metallischen Atome als auch der Aethertheilchen, an Geschwindigkeit zugenommen haben. Immer ist, nach der vorgetragenen Ansicht, die Ursache des Leuchtens elektrischer Leiter in durch die elektrisch bewegten Aethertheilchen hervorgebrachten Erschütterungen der Atome jener, welche dadurch zu leuchtenden Schwingungen angeregt werden, zu suchen. Die unvollkommenen elektrischen Leiter, namentlich die sogenannten Nichtleiter, setzen nun einer solchen Erschütterung ihrer Atome zwar einen sehr grossen, aber keineswegs einen unüberwindlichen Widerstand entgegen; sie können ja, wie wir wissen, auch durch Erwärmung und durch verschiedene mechanische Mittel (Druck, Reibung u. s. w.) in den leuchtenden Zustand versetzt werden. Ist daher die gegen sie andringende elektrische Bewegung kräftig genug, so werden ihre Atome den Impulsen derselben nachgeben, und, eben so wie die Atome der besseren Leiter, in leuchtende Schwingungen übergehen. Dass jene dabei gewöhnlich von einander getrennt werden, was namentlich bei ihrem durch andere Mittel bewirkten Glühen nicht immer der Fall ist, kann nur in der engen Begrenzung und ungeheuren Geschwindigkeit der den Nichtleiter durchdringenden elektrischen Bewegung, so wie in der Trägheit der Atome seinen Grund haben, welche Umstände den zunächst afficirten Atomen nicht gestatten, ihre Bewegung schnell genug den übrigen Atomen mitzutheilen. Eine solche Trennung des Zusammenhangs ihrer Theile erleiden jedoch nicht weniger auch die guten Leiter, wenn ihr Widerstand durch eine der Intensität der elektrischen Bewegung entsprechende Vermin-

derung ihres Querschnitts hinlänglich gesteigert wird. Uebrigens sehen wir dasselbe auch in andern Fällen, z. B. bei einer ungleichmässigen Erwärmung vieler Körper, und in der That bei allen mechanischen Kraftwirkungen, die mit hinreichender Stärke, wenn auch nur mit einem einzigen Stoss, auf eine eng begrenzte Stelle eines ausgedehnteren Körpers treffen.

Wie abweichend diese Erklärung des elektrischen Lichts von den bisher versuchten Erklärungen desselben auch ist, so stehen ihr doch die wichtigsten Thatsachen unterstützend zur Seite, und jenes wird ihr daher nicht zum Vorwurf gemacht werden können. Vor allen ist hier an die schönen Versuche H. Davy's *) zu erinnern, welche unwidersprechlich beweisen, dass zur Entstehung des elektrischen Lichts die Gegenwart materieller Körpertheile unumgänglich nothwendig ist, und dass mit ihrer Menge die Intensität des elektrischen Lichts gleichzeitig zunimmt und abnimmt. Davy sah dasselbe im Dampfe des in der Barometerleere siedenden Quecksilbers im ausserordentlichsten Glanze, vermochte es dagegen bei einer Erkältung jener auf -29°C nur in grosser Dunkelheit wahrzunehmen. Dass überhaupt Körpertheile durch die elektrische Aetherbewegung in schwingende Bewegungen versetzt werden können, geht schon aus dem Schalle hervor, welcher alle einigermaßen kräftigen elektrischen Entladungen begleitet.

Es ist ohne Zweifel eine wichtige Frage, ob mit der Erscheinung elektrischen Lichts ohne Ausnahme eine Wärmeentwicklung verbunden ist, oder ob jenes auch ohne diese erzeugt werden kann? Die Erfahrung hat uns mit manchen Erscheinungen bekannt gemacht, welche das Letztere einigermaßen wahrscheinlich machen, und ich bin in der That zu glauben geneigt, dass das St. Elmsfeuer, das zuweilen bei Graupelwettern beob-

*) G. A. 72, 363.

achtete Leuchten der Graupeln, und vielleicht alle bei schwachen, nicht explosiven elektrischen Entladungen. (im Allgemeinen solchen, wo einem geladenen Körper durch in gehöriger Entfernung befindliche Leiter die Elektricität langsam entzogen wird) vorkommende Lichtentwickelungen mehr oder weniger bloss leuchtende Erscheinungen seien*). Vielleicht sind dazu auch die wohl nicht mehr zweifelhaften Blitze ohne Donner zu zählen.

Ob der Aether im ganz freien Zustande einer *selbstleuchtenden* Bewegung fähig sei, ist uns unbekannt. Da jedoch der von Materie leere Raum nach Gay-Lussac's Versuchen keine Wärmecapacität besitzt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass demselben auch kein eigenes Leuchtvermögen zukomme.

Dass das elektrische Licht in vielen Fällen, nämlich bei allen explosiven Entladungen, von ungemein kurzer Dauer ist, hat seinen einfachen Grund in der in eben diesen Fällen ungemein kurzen Dauer der elektrischen Bewegung. Dasselbe finden wir indessen auch bei vielen andern Lichtentwickelungen häufig genug, in welcher Beziehung ich nur an das durch starke instantane Luftverdichtungen zu erzeugende Licht erinnern darf. Ich kann daher keineswegs der Meinung beistimmen, dass alle Lichterscheinungen ohne merkliche Dauer elektrischen Ursprungs seien.

*) Das elektrische Leuchten von Thurmspitzen und überhaupt von beliebigen Hervorragungen der Erdoberfläche scheint immer dann sich einzustellen, wenn eine stark elektrische Luftmasse der Erdoberfläche sehr nahe kommt, so dass alle Hervorragungen derselben, wenn sie einiges Leitvermögen besitzen oder durch Benässung erlangen, der schlechtleitenden Luftmasse die Elektricität langsam entziehen können. Auch mit dieser elektrischen Entladung kann daher, so wenig wie mit der explosiven, das gewöhnliche Phosphoresciren der Körper nicht im Zusammenhange stehen, obwohl die in Rede stehende Lichtentwickelung allerdings auch, nach dem Obigen, für ein Phosphoresciren zu halten sein wird.

Vergleichen wir noch mit dem elektrischen Licht das beim Verbrennen der Körper entwickelte Licht, so finden wir auch für dieses die für alle und jede Lichtentwicklung geltende Bedingung erfüllt, da es sich nicht bezweifeln lässt, dass die leuchtende Verbrennung der Körper, schon wegen der dabei statt findenden ausserordentlichen und plötzlichen Verdichtung des Sauerstoffs, Chlors u. s. w. mit sehr intensiven Bewegungen der Körperatome verknüpft sei. Ganz in Uebereinstimmung mit dieser Darstellung steht denn auch die Abhängigkeit der Intensität des Verbrennungslichts von der Dichtigkeit des verbrennenden Körpers und von der Geschwindigkeit, mit welcher die Verbrennung vor sich geht, so wie nicht minder die merkwürdige Verstärkung, welche das Verbrennungslicht durch die Gegenwart unverbrannter (also bloss glühender) Theile von festen Körpern erlangt, in welcher Beziehung als schlagende Beispiele die grosse Leuchtkraft der mit Kohlentheilchen vermischten Flammen, Drummond's Kalkcylinder und die alltägliche Erscheinung der auffallenden Lichtverstärkung einer schwach leuchtenden Weingeistflamme durch hineingehaltene Metalldrähte zu nennen sind.

X. Ein elektrischer Körperzustand, dessen eigentliches Wesen zu erforschen die grösste Schwierigkeit darbietet, ist derjenige, den wir mit dem Ausdruck »elektrische Ladung« zu bezeichnen pflegen. Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass dieser Zustand im Sinne meiner Vorstellungen kein wahrhaft statischer sein kann, und dass es diesen zufolge überhaupt keine elektrostatische Zustände geben könne. Wenn dem aber wirklich so ist, so dürfte kaum etwas Anderes übrig bleiben, als die elektrische Ladung eines Körpers als einen Zustand *stehender* elektrischer Schwingungen zu betrachten. Dabei entsteht dann die wichtige Frage: Schwingen in elektrisch geladenen Körpern die Aethertheilchen allein, oder schwingen auch die materiellen Atome derselben mit? Um hierauf antworten zu können, ist wohl vor Allem zu er-

mitteln nöthig, ob die elektrische Ladung unter allen Umständen momentan erzeugt und umgekehrt durch eine einzige momentane ableitende Berührung aufgehoben wird, oder nicht. Das Residuum einer entladenen elektrischen Flasche und die elektrophorischen Erscheinungen beweisen einerseits, dass eine vollständige Entladung nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit erfordert; und andererseits beweist die Operation des Ladens einer Flasche oder Batterie, so wie eines Elektrophors, dass wenigstens Nichtleiter nicht momentan in einen der Intensität der angewandten Elektrizität entsprechenden Ladungszustand versetzt werden können. Der elektrische Ladungszustand erlangt die vollkommenste Ausbildung an den Begränzungsflächen nichtleitender (d. h. schlechtleitender) Körper. Wenn nun eine solche geladene Fläche, die in ihrer ganzen Ausdehnung von einem isolirten Leiter berührt wird, durch eine momentane ableitende Berührung des letzteren nicht vollständig entladen wird, so dürfen wir wohl glauben, dass der Ladungszustand sich auch mehr oder weniger tief in das Innere des geladenen Körpers erstreckt. Ladungsfähig sind ferner alle Körper und zwar im festen, flüssigen und luftförmigen Zustande; und bei allen Aggregatzuständen sind die Körperatome leuchtender und thermischer Schwingungen fähig. Nach diesem Allen muss man es daher allerdings für wahrscheinlich halten, dass in elektrisch geladenen Körpern sowohl die materiellen Atome, als die Aethertheilchen in stehenden elektrischen Schwingungen begriffen seien, und dass demnach der elektrische Ladungszustand eines Körpers etwas seinem leuchtenden und warmen Zustande Analoges sei. Wenn wir aber die Dauer des elektrischen Ladungszustandes gegen die oft ansehnliche Dauer besonders eines höheren Temperaturzustandes im Allgemeinen weit zurückstehend finden, so wird dieses nicht nur aus der grossen Unvollkommenheit aller Isolirungsmittel, sondern auch daraus begreiflich erscheinen, dass wir keine Mit-

tel besitzen, eine Körpermasse in einen mit ihrer vollständigen Erwärmung irgend zu vergleichenden elektrischen Ladungszustand zu versetzen. Uebrigens zeigen elektrische Luftmassen und unsere Elektrophore doch in der That eine ansehnliche Dauer ihrer Ladungszustände.

Eine elektrische Wirkung in die Ferne findet, wie ich mit Faraday überzeugt bin, nicht statt, so wie überhaupt im Sinne meiner Vorstellungen von keiner besonderen *elektrischen Kraft*, welche analog der Schwerkraft Wirkungen in die Ferne auszuüben vermöchte, die Rede sein kann. Alle elektrischen Anziehungs- und Abstoßungserscheinungen können, meinen Vorstellungen gemäss, nur als durch elektrische Aetherbewegungen verursachte Körperbewegungen betrachtet werden. Zu einer specielleren Nachweisung des inneren Herganges bei solchen Wirkungen fehlen zur Zeit freilich noch alle Mittel; erst wenn wir das Wesen der elektrischen Vertheilung erkannt haben werden, werden uns auch jene Erscheinungen deutlicher werden. In Beziehung auf das Phänomen der Vertheilung glaube ich noch bemerklich machen zu dürfen, dass dasselbe mit der Leitung in einem innigen Zusammenhange zu stehen scheint. Wenn die eine Fläche einer Glasplatte in einen Ladungszustand versetzt wird, so erscheint sofort an der andern Fläche der entgegengesetzte Ladungszustand. Indem aber der ersten Fläche Elektrizität zugeführt (oder auch durch Reibung, Druck u. s. w. an derselben erregt) wird, dringt ein Theil derselben durch das Glas hindurch, und wird an der andern Begränzungsfläche aufs Neue getheilt; ein Theil von demselben dringt in das neue Mittel ein, der andere wird an der Gränze desselben reflectirt, und erzeugt so den Zustand der Ladung an der zweiten Fläche der Glasplatte. So wird es, wenn neue Wechsel in den Mitteln vorhanden sind, auch ferner fortgehen, und es muss sich demnach in einem zweckmässig geordneten System von Mitteln eine

Reihe von abwechselnd einander entgegengesetzten Ladungszuständen von abnehmender Stärke durch eine bloss einseitige Zuführung von Elektrizität hervorbringen lassen. Biot's sehr sinnreich construirte Ladungssäule *) kann hierfür als ein erläuterndes Beispiel dienen. „Der hier erörterte Vorgang kann begreiflicher Weise bei guten Leitern nicht statt finden, indem die durch Vertheilung ihnen zugeführte elektrische Bewegung sich sofort durch ihre ganze Masse verbreitet, und ihre Ladung daher überall von gleicher Art ausfallen muss. Wenn sie geladene nichtleitende Flächen berühren, so nehmen sie einfach den Ladungszustand derselben mit an, und dienen daher, wie bekannt, zur Abführung desselben an beliebige andere Körper.

Aus dem Vorgetragenen ist auch ersichtlich, dass den verschiedenen Körpern verschiedene, wenn man will spezifische, Vertheilungskräfte eigen sein müssen; sie werden offenbar den Leitungsvermögen der Körper umgekehrt proportional sein.

Im Sinne der so eben und der früher erörterten Vorstellungen lässt sich nun folgende nicht uninteressante Parallele zwischen den leuchtenden, warmen und elektrischen Zuständen der Körper ziehen. Es vermögen nämlich alle Gattungen von Aetherschwingungen die Atome vieler (streng genommen wohl aller) Körper in gleichartige Schwingungen zu versetzen, so dass dieselben

	durch leuchtende Aetherundulationen	(Lichtstrahlen)
		zu leuchtenden,
„ thermische	„	(Wärmestrahlen)
		zu thermischen,
„ elektrische	„	(el. Ströme)
		zu elektrischen

Schwingungen angeregt werden, und demnach

*) *Traité de Physique expér. et math.* 2, 423.

im ersten Falle die Erscheinung der Phosphorie				(des Leuchtens)
„ zweiten „	„	„	„	Thermophorie (der Temperatur)
„ dritten „	„	„	„	Elektrophorie (der el. Ladung)

darstellen.

Es wird auch nicht überflüssig sein, hier noch eine Bemerkung hinsichtlich der thermoelektrischen Erregung der Krystalle und Metalle anzuschliessen. Es frägt sich nämlich, in wie fern die Atome der Körper durch eine ungleiche Vertheilung des Drucks in ihrem Innern in elektrische Schwingungen versetzt werden können, welche nach meiner Vorstellungsweise das Wesen des elektrischen Ladungszustandes ausmachen. Die Möglichkeit davon wird sich aber nicht bezweifeln lassen, wenn sich nachweisen lässt, dass überhaupt Atomenschwingungen, gleich viel von welcher Gattung, aus der genannten Ursache entspringen können. Dass dieses nun wirklich geschehen könne, beweisen zur Evidenz die vielfachsten Schall- und Tonerregungen, welche man bei den verschiedenartigsten Körpern in einem erhöhten Temperaturzustande derselben wahrgenommen hat *), und welche sich auch, ich möchte sagen täglich, bei erhitzten Steingutmassen beobachten lassen.

XI. Eine der auffallendsten und am schwierigsten zu deutenden elektrischen Erscheinungen ist ohne Zweifel die elektrische Zersetzung der Flüssigkeiten. Sie unterliegt, abgesehen von dem Hinzutreten chemischer Actionen, wodurch die Reinheit der Erscheinung immer getrübt wird, den folgenden vier unabänderlichen Gesetzen:

- 1) Eine elektrische Zersetzung aus zusammengesetzten Atomen bestehender Flüssigkeiten erfolgt nur, aber stets an der Gränze zweier leitender Mittel, wenn

*) P. A. 6, 260; 43, 405.

entweder das eine von beiden eine chemisch zusammengesetzte Flüssigkeit und das andere ein fester Leiter, oder wenn beide Flüssigkeiten sind. Die Flüssigkeiten können dabei Lösungen oder auch bloss durch Wärme flüssig sein.

- 2) Von den heterogenen Bestandtheilen der Flüssigkeit erscheint der basische stets an der Austrittsstelle, der acide stets an der Eintrittsstelle des elektrischen Stromes.
- 3) Die Quantität der Zersetzung einer und derselben Flüssigkeit ist der Grösse des elektrischen Stromes, welcher sie bewirkt, direct proportional.
- 4) Die Zersetzung verschiedener Flüssigkeiten durch einen elektrischen Strom von constanter Grösse erfolgt im Verhältniss der chemischen Verbindungszahlen der Bestandtheile derselben.

Ueber den inneren Grund dieser merkwürdigen Gesetze lässt sich für jetzt noch nichts Befriedigendes sagen, als etwa dass das dritte als eine nothwendige Folge des Quantitätsverhältnisses der elektrischen Bewegung erscheine, und das vierte daraus begreiflich werde, dass zur Trennung heterogener Körperatome eine ihrer gegenseitigen Anziehungsgrösse entsprechende Kraft nothwendig sein müsse, diese Anziehungsgrösse der heterogenen Atome aber durch die chemischen Verbindungszahlen repräsentirt werde.

Dass schwache elektrische Ströme durch Flüssigkeiten hindurchgehen können, ohne sie zu zersetzen, ist, dem dritten der angegebenen Gesetze zufolge, nicht sehr wahrscheinlich, da man sonst annehmen müsste, dass bei allen Durchgängen elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten ein Theil derselben wirkungslos bleibe. An der elektrischen Polarisirung des Platins haben wir übrigens ein sehr empfindliches Prüfmittel für höchst geringe Zersetzungen, und in der That hat man jene bisjetzt noch in allen bezüglichen Fällen, wo man dieselbe nicht ausser Acht gelassen hat, entwickelt gefunden.

In Beziehung auf das erste der angegebenen Gesetze glaube ich darauf aufmerksam machen zu dürfen, dass die elektrische Bewegung nicht bloss Zersetzungen, sondern auch Verbindungen heterogener Atome zu bewirken vermag, was die Erzeugung von Salpetersäure durch elektrische in atmosphärischer Luft überspringende Funken genügend beweist. Es wäre ohne Zweifel für den vorliegenden Gegenstand nicht unwichtig, zu erforschen, ob eine solche Bildung von Salpetersäure nur bei einem leuchtenden Durchgange der Elektrizität durch die Luft, oder ob sie auch ohne eine dabei statt findende Lichtentwicklung erfolgt? Das mit der elektrischen Zersetzung stets verbundene gesonderte Auftreten der heterogenen Bestandtheile des flüssigen Leiters kann nämlich offenbar nur dadurch begriffen werden, dass der eine von den zwei freigewordenen Bestandtheilen eines zusammengesetzten Körperatoms sofort wieder eine neue Verbindung mit dem nächsten heterogenen Bestandtheil eines angrenzenden Atoms eingeht, von diesem wieder getrennt wird, um sich mit einem folgenden zu verbinden u. s. w., so dass auf diese Weise das Resultat der Zersetzung nur an den beiden Begrenzungsflächen des flüssigen Leiters zum Vorschein kommt.

Im Sinne meiner Vorstellungen wird es nicht zweifelhaft erscheinen, dass die partielle Reflexion der elektrischen Aetherwellen an der Gränze je zweier heterogener leitender Mittel für die daselbst zum Vorschein kommende Zersetzung, wenn einer derselben flüssig ist oder wenn beide es sind, von der grössten Bedeutung sein müsse, da diese Reflexion eine daselbst vorgehende locale Verdichtung des Aethers voraussetzt. Was aber die Ursache davon sein möge, dass ohne alle Ausnahme an der Eintrittsstelle des elektrischen Stromes der acidere, an der Austrittsstelle desselben der basischere Bestandtheil der Flüssigkeit zum Vorschein kommt, was mit andern Worten der innere Grund der merkwürdigen Uebereinstimmung zwischen dem chemischen und dem

elektrischen Charakter der Körper sein möge, darüber weiss ich nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen. Dass übrigens dieses Gesetz ein allgemeines, auch für die durch gemeine Elektricität bewirkten Zersetzungen gültiges sei, beweisen sowohl die mannigfaltigen länger bekannten Versuche Faraday's, als auch meine Versuche über die Wirkungen elektrischer Entladungen auf flüssige Leiter *) zur Genüge. Wenn das Gesetz dabei unter Umständen verdunkelt erscheint (wie in Wollaston's bekannten Wasserzersetzungsversuchen vermittelt feiner Spitzen **)), so sind ohne Zweifel störende Einflüsse im Spiele, welche übrigens eine weitere Erforschung unstreitig verdienen.

In Beziehung auf die Frage, ob in Flüssigkeiten eine Leitung ohne Zersetzung möglich sei, dürften Versuche mit verdichteten Dämpfen einfacher Stoffe, z. B. mit tropfbar gemachtem Chlor, vom höchsten Interesse sein. Wenn in vielen zusammengesetzten Flüssigkeiten eine Durchleitung galvanischer Ströme und also auch eine Zersetzung derselben *nicht* erfolgt, so könnte dieses in einigen Fällen vielleicht in einer gleich anfangs erfolgenden Ausscheidung eines etwa darin enthaltenen nichtleitenden Bestandtheils an einer der beiden metallischen Gränzflächen seinen Grund haben, und es dürfte in solchen Fällen rathsam sein, statt des betreffenden Metalls ein zweites flüssiges Mittel anzuwenden, und erst in dieses das Metall einzusenken.

In Beziehung auf die Bedeutung der Gränzflächen einander berührender leitender Mittel glaube ich noch auf die an diesen Stellen häufig wahrgenommenen überwiegenden Temperaturerhöhungen aufmerksam machen zu dürfen. In manchen Fällen mögen dieselben sich freilich einfach aus localen Querschnittverkleinerungen

*) P. A. 46, 585.

**) Dasselbst; 29, 296.

erklären (so unter andern das leichtere Erglügen der Einhängestellten verschiedener zu einem Schliessdraht verbundener Drahtstücke); in andern ist dagegen der Einfluss der Gränzfläche der einander berührenden heterogenen Mittel unverkennbar *). Ganz besonders ist dieses namentlich der Fall bei den merkwürdigen neuerlich von Peltier entdeckten Erscheinungen, welche, einer scharfsinnigen Bemerkung Poggendorff's **) zufolge, in naher Beziehung zur Thermoelektricität der Metalle zu stehen scheinen, und demnach, wenn meine im Vorigen über diese entwickelten Ansichten Grund haben sollten, von der Wärmecapacität der Metalle abhängig sein würden.

XII. Die elektrische Strömung innerhalb eines begrenzten Leiters, z. B. innerhalb eines Metalldrahts, kann nach meinen Vorstellungen keineswegs als eine innerhalb eines abgeschlossenen Canals vor sich gehende Bewegung angesehen werden; vielmehr wird dieselbe auf den angränzenden Nichtleiter unfehlbar eine mehr oder minder bedeutende Einwirkung ausüben. Die nächste Folge davon ist die Erzeugung einer elektrischen Ladung an der Gränze zwischen beiden Mitteln; die Erfahrung hat eine solche sowohl an der geschlossenen, als an der offenen Kette bereits längst nachgewiesen, und es ist oben im zweiten Abschnitt ausführlicher von derselben die Rede gewesen. In der offenen Kette ist diese Ladung (oder nach Ohm die elektroskopische Kraft) in jedem homogenen Theile derselben constant, weil keine Abführung derselben statt findet; in der geschlossenen Kette dagegen ist sie veränderlich, und nimmt in jedem homogenen Theile derselben im Verhältniss der reducirten Länge desselben ab oder zu, je nach der Beschaffenheit der an seinen Endpunkten vorhandenen Span-

*) Gehl. G. 930; S, 541.

**) P. A. 43, 327.

nungen, von deren einer zur andern begreiflicher Weise nur ein allmäliger Uebergang statt finden kann. Mit der Stärke der Spannung der elektrischen Bewegung nimmt die Grösse der in Rede stehenden Ladung gleichzeitig ab und zu; es ist bekannt, dass der Leitdraht einer Elektrisirmaschine sehr bemerkliche Ladungswirkungen nach aussen zeigt, und dass die Wirkungen des Entladungsbogens einer elektrischen Batterie nach aussen noch sehr viel bedeutender sind. Indessen sind alle diese Erscheinungen noch bei weitem nicht so im Einzelnen erforscht, wie sie es unstreitig verdienen, und es dürfte unter andern namentlich von Interesse sein, den Leitdraht auch mit anderen Nichtleitern, als die atmosphärische Luft, zu umgeben, weil bei vielen derselben die Ladungserscheinungen ungleich deutlicher hervortreten dürften.

Unter den Wirkungen der elektrischen Ströme nach aussen ist keine andere, die sich eines so unausgesetzten und erfolgreichen Studiums zu erfreuen gehabt hätte, als die magnetische. Aber ungeachtet des bereits gewonnenen ungeheuren Vorraths von Thatsachen sind wir über das Wesen des Magnetismus doch noch im Dunkeln. Es will mir kaum möglich scheinen, dass dasselbe in irgend wie kreisenden elektrischen Strömen von der gewöhnlichen Beschaffenheit sollte bestehen können; denn 1) giebt es für den Magnetismus vielleicht keinen oder doch nur sehr wenige Nichtleiter (nämlich die wenigen magnetischen Metalle) was denselben schon allein von den gewöhnlichen elektrischen Strömen sehr wesentlich unterscheidet; 2) aber zeigt ein galvanischer Schliessdraht die magnetischen Wirkungen *neben* seinen elektrischen Wirkungen, und ein Magnet zeigt, als Schliessdraht gebraucht, *neben* seinen magnetischen auch alle elektrischen Wirkungen. Man kann sagen, dass ein Metall zu gleicher Zeit leuchtender, thermischer, elektrischer und magnetischer Zustände fähig ist. Da indessen die Elektrizität und der Magnetismus die grösste Ana-

logie mit einander zeigen, indem namentlich die Anziehungs- und Vertheilungsgesetze bei beiden genau dieselben sind, so kann eine sehr enge Beziehung zwischen denselben, welche vielleicht nicht unpassend mit der gegenseitigen Beziehung zwischen Licht und Wärme parallelisirt werden kann, auf keinen Fall geleugnet werden. Ich bin daher vor der Hand zu glauben geneigt, dass es magnetische wie elektrische Schwingungen der Körperatome und Aethertheilchen gebe, und dass zwischen beiden eine analoge Uebereinstimmung und Verschiedenheit wie zwischen den leuchtenden und den thermischen Schwingungen der materiellen Atome und der Aethertheilchen statt finde. Im Sinne dieser Vorstellung wäre denn der dauernde Magnetismus (des Magneteisens und des Stahls) als ein magnetischer Ladungszustand zu betrachten, welcher sich freilich durch seine merkwürdige Dauer von dem elektrischen Ladungszustande sehr bedeutend unterscheiden würde.

XIII. Ich habe bisher noch die Frage ganz unberührt gelassen, ob es glaublich sein möge, dass die Körper in ihren verschiedenen Aggregatzuständen ungleiche Mengen von ungebundenem Aether enthalten? Ich sehe bis jetzt kein Mittel, zu einer irgend befriedigenden Antwort auf diese Frage zu gelangen, glaube aber nicht, dass dieselbe die im Vorigen entwickelten Ansichten im Wesentlichen berühre, obgleich es nicht zu leugnen ist, dass zu einer vollständigeren Entwicklung dieser Ansichten eine Entscheidung über den fraglichen Punkt wünschenswerth sei. Bekanntlich haben die Mathematiker, welche die Molecularactionen zum Gegenstande ihrer Untersuchungen gemacht haben, nur eine Veränderlichkeit in der Intensität des im Innern der Körper vorhandenen abstossenden Principes vorausgesetzt, was, auf meine Vorstellungen übertragen, nur zu der Annahme der mehrfach von mir in Anspruch genommenen Ungleichheit der Dichtigkeit des Aethers innerhalb der Körper in ihren verschiedenen Aggregatzuständen führt.

Uebrigens ist es mir vollkommen gegenwärtig, dass, wenn die in der Natur vorhandene allgemeine Repulsivkraft unter den kleinsten Körpertheilchen dem Expansionsstreben irgend eines Imponderabils zugeschrieben wird, die Schwierigkeit dadurch nur von der Materie auf eben dieses Imponderabil übertragen, keineswegs in ihrem letzten Grunde aufgeklärt wird. Eine solche Betrachtung darf uns aber nicht veranlassen, die atomistische Naturansicht, welcher die Wissenschaft die ausserordentlichsten Erweiterungen und Aufklärungen verdankt, auch wenn sie nur ein unvollkommenes Bild von der inneren Beschaffenheit der Materie darstellen sollte, zu verwerfen. Alle menschliche Naturforschung kann ihrem ganzen Wesen nach nur in einem immer weiteren Zurückdrängen der Dunkelheiten, die uns umgeben, bestehen; der letzte Grund der Dinge, deren wechselnde Erscheinungen unserm Geiste zu einer so hoch befriedigenden und würdigen Beschäftigung dienen, wird von keinem Sterblichen erfasst werden.

XIV. Ich habe gegenwärtig noch diejenigen Ergebnisse meiner S. 122 erwähnten Versuche mit sogenannten zweigliedrigen galvanischen Ketten nachzutragen, deren Mittheilung dort unterblieben ist. Es sind die folgenden:

- 1) Werden zwei homogene Metallstäbchen nicht gleichzeitig, sondern nach einander in den flüssigen Leiter eingesenkt, so kommt ein elektrischer Strom zum Vorschein, dessen Richtung immer eine solche ist, als wenn das zuletzt eingesenkte Stäbchen nur die Function eines Leiters, nicht die eines Elektromotors ausübte, d. h. der Strom wird durch die Contactwirkung zwischen dem zuerst eingesenkten Stäbchen und der Flüssigkeit erzeugt. Dieses Resultat, welches ohne alle chemische Action statt findet, begreift sich aus dem Umstande, dass das zuletzt eingesenkte Stäbchen in der von ihm berührten Flüssigkeit eine freie elektrische Spannung vor-

findet, welche es nothwendig so lange ableiten muss, bis die Wirkung seines Contacts mit der Flüssigkeit der am andern Stäbchen vorhandenen gleich kommt und dieser dadurch das Gleichgewicht hält. Man wird hieraus schliessen dürfen, dass die Elektrizitätsentwicklung, welche bei der Berührung von Metallen mit Flüssigkeiten statt findet, nicht im Augenblick der Berührung ihre ganze Grösse erlangt, sondern dazu einer gewissen Zeit bedarf.

- 2) Der auf solche Weise entstehende elektrische Strom ist von kurzer Dauer, und verschwindet nach einiger Zeit ganz, wie ungleich tief auch beide Stäbchen in die Flüssigkeit eingesenkt sein mögen. Der Mangel einer vollkommenen Homogenität beider Stäbchen bewirkt übrigens nicht selten eine bleibende geringe Ablenkung der Multiplieatornadel.
- 3) Wird nach dem Erlöschen des fraglichen Stromes eines der beiden Stäbchen in der Flüssigkeit hin und her oder auf und nieder bewegt, so tritt augenblicklich dieselbe Ablenkung der Multiplicatornadel ein, als wenn eben dieses Stäbchen *nach* dem andern in die Flüssigkeit eingesenkt worden wäre. Dieses Resultat weist ebenfalls deutlich darauf hin, dass diejenige Anordnung der Flüssigkeitstheilchen an Metallflächen, mit welchen die durch die Berührung beider hervorgerufene Elektrizitätsentwicklung ohne Zweifel in einem innigen Zusammenhange steht, nicht momentan in ihrer möglichen Ausdehnung zu Stande kommt, da die angegebene Wirkung der Bewegung des einen Metallstäbchens nur aus der dadurch bewirkten leicht zu begreifenden Störung jener Anordnung entspringen kann, was sich in meinen Versuchen auch durch die Abhängigkeit der Intensität der fragli-

chen Wirkung von der Geschwindigkeit der Bewegung des Metallstäbchens unzweideutig zu erkennen gab *).

Zu einer weiteren Erläuterung der in Rede stehenden eigenthümlichen Bewegungswirkung kann die folgende häufig von mir wahrgenommene Erfahrung dienen. Wenn nämlich eine aus zwei heterogenen Flüssigkeiten und zwei Platindrähten zusammengesetzte hydroelektrische Kette mittelst des Multiplicators geschlossen wird, so ist die alsdann erfolgende erste Ausweichung der Multiplicatornadel keineswegs bei jeder Schliessung der Kette von gleicher Grösse, sondern nimmt bei wiederholtem Oeffnen und Schliessen derselben beständig ab; und zwar ist, wie ich glaube, diese Abnahme keineswegs der während der kurzen Schliessung der Kette eintretenden Polarisirung der Platindrähte allein zuzuschreiben. Als z. B. die S. 21. besprochene Kette nur noch eine constante Ablenkung von etwa 5° hervorzubringen vermochte, gab ich einst der Multiplicatornadel mittelst eines kleinen Magneten eine feste Ablenkung von 20° , und schloss dann die längere Zeit geöffnet gewesene Kette durch den Multiplicator, nachdem ich unmittelbar *vorher* den kleinen Magnet zurückgezogen hatte. Die Nadel machte sofort noch eine Excursion bis gegen 60° in der bereits vorhandenen Richtung, und diese verminderte sich bei jeder neuen Schliessung (nach vorhergegangener Oeffnung) der Kette.

Man muss daher glauben, dass bei der Berührung von Metallen und Flüssigkeiten (nicht minder auch bei der gegenseitigen Berührung heterogener Flüssigkeiten) in diesen eine nicht momentan zu Stande kommende La-

*) Man dürfte hiernach vielleicht eine sehr seltsame wirksame galvanische Kette erhalten, wenn man ein cylindrisches Metallgefäss mit einer sehr diluirten Säure füllte, und ein in dessen Mitte eingesenktes rundes Stäbchen von demselben Metall, dessen vorstehendes Ende mit jenem leitend zu verbinden wäre, in eine Axendrehung versetzte.

dung erzeugt wird, welche freilich, da die durch den Contact entwickelte Elektricität keiner Zerstreuung in die Luft fähig ist und bei der zwischen den heterogenen Substanzen vorhandenen guten Leitung, nur von äusserst geringer Intensität sein kann. Mich dünkt, dass die S. 186 über das Wesen der Ladung entwickelte Vorstellung sich sehr wohl auf diesen Ladungszustand anwenden lässt. Mit der Schliessung der Kette hört aber derselbe gänzlich auf, und in wirksam geschlossenen Ketten kann demnach von einer wirklichen Ladung innerhalb des Leitungsbogens, insofern derselbe aus guten Leitern besteht, nicht die Rede sein; es reducirt sich in denselben alles auf die an den verschiedenen Erregungsstellen statt findenden und durch die verschiedenen Leiter fortgepflanzten Wirkungen. Wenn aber ein elektrischer Strom von starker Spannung sogenannte Nichtleiter zu durchlaufen gezwungen ist, so entsteht in diesen (wie z. B. in einer Leidener Flasche) allerdings eine ausgebildete elektrische Ladung; auf solche Weise werden in der That die elektrischen Batterien geladen.

Ich muss in Beziehung auf den vorliegenden Gegenstand noch bemerken, dass das Platin in meinen Versuchen im Allgemeinen nur unbedeutende Ablenkungen hervorbrachte, und besonders auch bei den in Rede stehenden Bewegungen des einen von beiden Stäbchen nur höchst geringe Wirkungen erkennen liess.

- 4) Kupfer und Platin zeigten in den angegebenen Fällen eine negative Erregung durch mit Aetzkali, eine positive Erregung durch mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Eisenchlorid und Platinchlorid versetztes Schneewasser, Zink und Zinn dagegen zeigten eine negative Erregung durch alle diese Flüssigkeiten an.
- 5) Eine im ersten Augenblick auffallende Erscheinung war mir die folgende. Wenn nämlich das eine der beiden eingesenkten Stäbchen innerhalb der

Flüssigkeit mit einem heterogenen Metalle berührt wurde, so erfolgte augenblicklich eine mehr oder minder kräftige Ablenkung der Multiplicatornadel. Es fand sich jedoch: 1) dass diese Ablenkung auf gleiche Weise erfolgte, wenn die Berührung ausserhalb der Flüssigkeit statt fand, wenn dabei nur auch das heterogene Metall die Flüssigkeit berührte; 2) dass die Ablenkung stets in derjenigen Richtung geschah, in welcher sie zufolge des Contacts der beiden heterogenen Metalle erfolgen musste*); und 3) dass es dem gemäss gleichgültig war, ob das von dem heterogenen Metalle berührte Stäbchen seinerseits die Flüssigkeit berührte oder nicht (die Grösse der Ablenkung wird freilich im ersten Falle, wegen der Nebenschliessung durch die Flüssigkeit, streng genommen ein wenig geringer gewesen sein, als im letzten). Es verdient wohl bemerkt zu werden, dass die in Rede stehende Erscheinung in dem Falle, wenn das heterogene Metall ein negativeres ist, in der chemischen Theorie des Galvanismus keine Erklärung finden kann, da es unbegreiflich sein würde, dass die an den beiden eingetauchten Metallstäbchen vor sich gehende chemische Action durch Berührung des einen derselben mit einem negativeren Metalle irgend sollte abgeändert werden können, was aber im Sinne jener Ansicht zur Entstehung eines elektrischen Stromes unter solchen Umständen erforderlich sein würde.

XV. Es möge mir vergönnt sein, mit wenigen Worten noch auf die Bedeutung aufmerksam zu machen,

*) Wenn das heterogene Metall Wismuth und die Stäbchen von Kupfer waren, so zeigte sich in dem mit Salzsäure versetzten Wasser die im zweiten Abschnitte ausführlicher besprochene abnorme Stromesrichtung. Auch bei der Anwendung von Antimon zeigte sich (so viel ich mich erinnere) dieselbe, doch minder stark.

welche die allgemeine elektrische Spannungsreihe der Körper für die theoretische Chemie zu haben scheint. Wenn der von mir in Anspruch genommene Parallelismus zwischen den elektrischen und den chemischen Eigenschaften der Körper wirklich besteht, so muss die elektrische Spannungsreihe derselben zugleich eine durch ihre chemischen Eigenschaften bezeichnete Reihenfolge sein. Es fragt sich daher, was für eine chemische Bedeutung diese Reihe haben möge? Ich glaube, dass dieselbe sich folgendermassen ausdrücken lasse: *Von je zwei Körpern verhält sich der in der Reihe höher stehende zu dem in ihr tiefer stehenden, wie eine Base zu einer Säure.* Demnach drückt die Reihe bloss ein Qualitätsverhältniss aus; sie ist in chemischer, wie in elektrischer Beziehung eine von ihrem einen Endgliede zum andern stetig fortlaufende, und hat auch in jener Beziehung keinen Indifferenzpunkt in ihrer Mitte, der sie in zwei durch einen bestimmten Gegensatz bezeichnete Abtheilungen schiebt. Der Wasserstoff ist der basischste, der Sauerstoff so zu sagen der mindest basische unter allen Körpern. Nur in Beziehung auf einen bestimmt herausgehobenen Körper trennt sich die Reihe in zwei Gruppen, so dass die in der oberen Gruppe befindlichen Körper gegen jenen ein entgegengesetztes Verhalten von dem der in der unteren Gruppe befindlichen Körper zeigen. So nennen wir in Beziehung auf unsern Geschmack viele Körper sauer, andere alkalisch. Es giebt aber keinen absolut sauren und keinen absolut alkalischen Körper. Chlor, Schwefel etc. verhalten sich zum Sauerstoff ähnlich wie Kali zur Salpetersäure, zum Wasserstoff dagegen ähnlich, wie der Sauerstoff zu demselben.

Gehen wir von der Qualität der Atomenanziehung zwischen heterogenen Körpern, wie sie sich in der allgemeinen Spannungsreihe ausgedrückt findet, zur Intensität derselben über, so ergibt sich sogleich, dass diese (oder mit andern Worten die Stärke der chemischen Verwandtschaft) zu der Stelle der verschiedenen Körper in jener

Reihe in keiner Beziehung stehe, eben so wenig, wie dieses mit der Intensität der elektromotorischen Kräfte der Körper der Fall ist. Diese Intensität der Anziehung zwischen heterogenen Körperatomen ist ohne Zweifel im Wesentlichen von dem Grade der Zusammensetzung, so wie von der Dichtigkeit der Körper abhängig. So ist die Anziehung zwischen den Atomen zweier einfacher Körper im Allgemeinen stärker, als zwischen solchen Atomen von ähnlicher Zusammensetzung, in denen jene als Bestandtheile vorhanden sind; die festesten Verbindungen finden sich namentlich unter den Oxyden der einfachen Körper, die schwächsten wohl unter den Doppelsalzen und den chemischen Producten des Organismus. Den bedeutendsten Einfluss aber übt auf die Festigkeit der chemischen Verbindungen die allgemeine physische Constitution ihrer elementaren Bestandtheile aus; sie wirkt bald stärkend, bald schwächend ein, und daher kommt es, dass auch selbst für die einfachen Körper keine directe Abhängigkeit ihrer chemischen Kraft von ihrer Stelle in der Spannungsreihe statt findet. Von der grössten Bedeutung ist in dieser Beziehung der den einfachen Körpern in den gewöhnlicheren Temperaturen eigenthümliche Aggregatzustand. Feste Körper widerstehen vermöge ihrer Cohäsion bald mehr bald weniger der chemischen Vereinigung mit andern Körpern, bilden aber, wenn eine solche einmal zu Stande gekommen ist, oft sehr feste Verbindungen. Luftförmige Körper dagegen wirken vermöge ihres Expansionsstrebens im Allgemeinen der Festigkeit der Verbindungen entgegen, wofür die explodirende Eigenschaft der meisten Stickstoffverbindungen als ein sehr bezeichnendes Beispiel dienen kann. Als der günstigste Zustand zur Vermittelung chemischer Verbindungen muss daher im Allgemeinen der flüssige betrachtet werden. Ausser dem Aggregatzustande der Körper in den gewöhnlicheren Temperaturen muss es aber auch noch andere Momente geben, die auf die chemischen Actionen einwirken, da ohne solche die

Festigkeit mancher Verbindungen von einander sehr nahe stehenden Körpern nicht wohl zu begreifen wäre. Ich darf in dieser Beziehung nur die Schwefelsäure nennen. Dass unter andern die Gestalt der Körperatome vom merklichsten Einfluss in der fraglichen Beziehung sein möge, kann wohl kaum bezweifelt werden.

Das allgemeine Resultat dieser Betrachtungen ist demnach, dass die elektrische Spannungsreihe der Körper zugleich den *chemischen Charakter* derselben, nicht aber die Intensität ihrer sogenannten chemischen Verwandtschaft ausdrücke.

Wenn ich mich nicht täusche, so sind meine so eben entwickelten Vorstellungen geeignet, über das chemische Verhalten der Körper manches Licht zu verbreiten. Ich will in dieser Beziehung nur darauf aufmerksam machen, wie denselben zufolge alle unteren Glieder der Reihe als überwiegend saure, alle oberen dagegen als überwiegend basische erscheinen, wie sehr demgemäss das höchst acide Verhalten der Salpetersäure, der Schwefelsäure, des Chlors u. s. w. gegen die oberen Körper dem Gesetze der Reihe entspricht, und wie nicht weniger der an sich auffallende chemische Charakter vieler aus den unteren Gliedern der Reihe gebildeten Zusammensetzungen (z. B. des Cyans, welches im Cyaneisenkalium das acide, in der Cyansäure das basische Princip ist) der Stelle gemäss ist, welche denselben, in Rücksicht auf ihre Bestandtheile, in der Reihe angewiesen werden muss.

Die jetzt übliche chemische Nomenclatur entspricht übrigens nicht durchgängig den im Vorigen entwickelten Ansichten. Wenn man nämlich bei der chemischen Benennung der Körper überhaupt auf ihren chemischen Charakter Rücksicht nehmen wollte, so würde man für die Bildung der zusammengesetzten Körpernamen eine bestimmte Regel darüber aufstellen müssen, welcher von den beiden Bestandtheilen der binären Verbindungen in ihrer Benennung zuerst zu nennen sei. Man würde con-

sequent z. B. nicht sagen können: » Schwefelkupfer « und » Schwefelsäure «; denn in ersterem ist der Schwefel, in letzter der Sauerstoff das saure Princip. Eben so würde man nicht sagen dürfen: » Kohlenwasserstoff « und » Kohlensäure « u. s. w. Ganz besonders unzweckmässig erscheint in dieser Beziehung die Bezeichnung » Wasserstoffsäure « als Unterscheidung von Sauerstoffsäure *). Wenn nämlich der letztere Ausdruck solche Säuren andeutet, in denen der Sauerstoff das acide Princip ist, so würde der erste solche Säuren bezeichnen, in welchen der Wasserstoff das acide Princip wäre. Dieser ist aber muthmasslich der am meisten basische von allen Körpern, und kann daher unmöglich in irgend einer Verbindung mit andern Stoffen den Sauerstoff ersetzen, oder als das saure Princip auftreten. In allen sogenannten Wasserstoffsäuren muss daher ohne Zweifel der andere Bestandtheil (das Chlor, Brom, Jod u. s. w.) als das saure Princip angesehen werden. Dass diese Ansicht die richtige sei, geht, dünkt mich, schon daraus hervor, dass der Wasserstoff in die Chlor-, Brom-, Jod- u. s. w. Verbindungen der Metalle nicht mit eingeht, sondern ausgeschieden wird, wenn diese mit einer sogenannten Wasserstoffsäure zusammentreffen.

Ich habe bis jetzt absichtlich vermieden, von dem zu reden, was bereits früher Herr v. Berzelius **) in Beziehung auf den vorliegenden Gegenstand auseinandergesetzt hat. Während das allgemeine Resultat meiner Untersuchungen mit dem aus der elektrochemischen Theorie dieses tief sinnigen Naturkenners hervorgegangenen zusammenfällt, ist doch nicht nur der Weg, auf welchem ich zu demselben gelangt bin, von dem von Berzelius verfolgt, sondern auch meine Auffassungs-

*) Im wahren Geiste der chemischen Nomenclatur würde übrigens der Ausdruck Wasserstoffsäure eine aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Säure bezeichnen.

**) Lehrbuch der Chemie; 5, 46.

weise des Reihengesetzes von der dieses Gelehrten verschieden. Berzelius führt bekanntlich alle chemischen Verbindungen auf eine elektrische Polarität der Atome zurück. Aber abgesehen davon, dass dieselbe, wenn sie wirklich vorhanden wäre, auch die Ursache des starren Aggregatzustandes der Körper sein müsste, und dass dieser, weil bei demselben wegen der vollkommenen Gleichheit der Polarität homogener Atome die vollkommenste Neutralisation derselben statt finden müsste, durch keine chemische Anziehung zwischen heterogenen Atomen zu überwinden sein würde; dass ferner nicht zu begreifen ist, wie, nachdem durch die chemische Verbindung zweier heterogener Atome ihre Polarität neutralisirt worden, dieselbe nun doch noch die Ursache einer neuen Verbindung dieser zusammengesetzten Atome mit andern zusammengesetzten Atomen sollte sein können; dass die Neutralisation entgegengesetzter Electricitäten nie einen Zusammenhang der mit denselben behaftet, gewesenen Körper herbeiführt *), — auch von diesem Allen (dem sich wohl noch andere Argumente hinzufügen liessen) abgesehen, ist hier zuerst zu berücksichtigen, dass wir eine elektrische Polarität in der That nur an *Aggregaten* von Körperatomen kennen, die Eigenschaften derselben aber sicherlich nicht auf die einzelnen Atome unmittelbar übertragen dürfen. Man vergleiche nur die specifischen Gewichte der Körper mit ihren Atomgewichten, und meine Behauptung wird gerechtfertigt erscheinen.

Verlassen wir aber das Gebiet der Hypothesen und kehren zu den Thatsachen zurück, so habe ich noch auf eine sehr bedeutende Verschiedenheit zwischen Herrn v. Berzelius's und meinen Annahmen aufmerksam zu machen. Sie betrifft die Stelle des Wasserstoffs in der elektrisch chemischen Reihe. Lange bevor meine elek-

*) a. a. O. S. 58.

trischen Untersuchungen mich zu der Meinung geführt haben, dass der Wasserstoff am positiven Ende der Reihe stehe, ist ihm von Berzelius die Stelle zwischen Kiesel und Gold angewiesen worden. Es ist daher unerlässlich, zu untersuchen, ob für meine Ansicht nicht noch andere, als die bereits im Vorigen enthaltenen Gründe, und zwar solche, die sich hauptsächlich aus dem chemischen Charakter des Wasserstoffs herleiten lassen, herbeigerufen werden können. Ich glaube in der That die folgenden als für meine Ansicht zeugend anführen zu dürfen:

- 1) Das Ammoniak ist eine Verbindung von 3 Atomen Wasserstoff mit 1 Atom Stickstoff; es ist ein mit hervorstechend alkalischen Eigenschaften begabter Körper, und steht in der elektrisch chemischen Reihe dem ätzenden Kali nahe. Es ist daher unmöglich, dass dasselbe eine Verbindung zweier sehr tief in der Reihe stehender Körper sei. Der Stickstoff ist aber unzweifelhaft eines der untersten Glieder der Reihe, kann mithin im Ammoniak nicht der basische Bestandtheil sein, welches daher nur der Wasserstoff sein kann; und zwar muss dieser eine sehr hohe Stelle in der Reihe einnehmen, da sogar Zinn und Zink durch Ammoniak negativ elektrisch erregt werden. Hätte der Wasserstoff die von Berzelius ihm angewiesene Stelle, so müsste das Ammoniak eine Säure sein.
- 2) Nicht minder wie das Ammoniak deuten auch die Pflanzenbasen durch ihre Zusammensetzung auf eine sehr hohe Stelle des Wasserstoffs hin. Derselbe ist, der Atomenzahl nach, fast in allen diesen Körpern der sehr überwiegende Bestandtheil; ihm folgt der Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff aber treten gegen beide ganz zurück. Die Alkalität dieser Pflanzenbasen wäre unbegreiflich, wenn der Wasserstoff nicht das eigentlich basische Princip in ihnen wäre.

Hiermit übereinstimmend wird man allen chemischen Verbindungen, in denen der Wasserstoff ein beträchtliches Uebergewicht hat, einen basischen Charakter beilegen müssen, eine Vorstellungsweise übrigens, welche die Meinung nicht unterstützt, dass in dem Ammoniak ein metallischer Körper enthalten sein müsse*).

3) Das Wasser ist ein ziemlich in der Mitte der Reihe, aber doch dem unteren Ende derselben näher stehender Körper. Es verhält sich gegen die Alkalien und Erden wie eine schwache Säure, gegen die stärkeren Säuren wie eine schwache Base. Dieser eigenthümliche chemische Charakter des Wassers ist bei seiner Zusammensetzung aus Wasserstoff und Sauerstoff nur dadurch möglich, dass erster ein höchst basischer Körper ist. Stünde derselbe zwischen Gold und Kiesel, so müsste das Wasser eine ziemlich starke Säure sein.

4. In den sogenannten Wasserstoffsäuren nimmt der Säurecharakter mit der Zunahme des Wasserstoffs ab. Die Schwefelwasserstoffsäure ist eine ungleich schwächere Säure, als die Chlorwasserstoffsäure, obgleich der Schwefel nach Berzelius's Reihenfolge noch unter dem Chlor steht.

Diese Thatsachen reichen, wie mir scheint, hin, meine Annahme, dass der Wasserstoff ein äusserst basischer Körper sei, zu rechtfertigen. Ob derselbe indessen, wie ich vorläufig in der That glaube, wirklich am oberen Ende der Reihe stehe, oder aber etwa unter Kalium und Natrium zu stellen sei, das bleibt billig dem Urtheil der Chemiker, und zwar zunächst dem des Herrn v. Berzelius anheimgestellt, welchem meine im Vorigen enthaltenen freimüthigen Bemerkungen, wie ich überzeugt sein zu dürfen glaube, nicht anstössig sein werden.

*) Hiernach würde das so viel besprochene Ammoniumamalgam kaum für etwas anderes, als für ein Wasserstoffquecksilber gehalten werden können.

V.

Resultate und Anwendungen.



V.

Resultate und Anwendungen.

Ich werde mir jetzt erlauben, die Hauptresultate der in den vorigen Abschnitten dieser Abhandlung enthaltenen Untersuchungen übersichtlich neben einander zu stellen, und einige Anwendungen derselben schliesslich folgen zu lassen. Als solche Hauptresultate werden die folgenden zu betrachten sein:

I. Der Contact heterogener Körper ist eine allgemeine und unerschöpfliche Elektrizitätsquelle. Die einander berührenden Körper nehmen eine constante elektrische Spannung von gleicher Grösse, aber von entgegengesetzter Art an.

II. Chemische Actionen bewirken keine Elektrizitätsentwicklung von wahrnehmbarer Intensität.

III. Es besteht wahrscheinlich eine alle Körper umfassende elektrische Spannungsreihe, deren Endglieder muthmasslich der Wasserstoff auf der positiven und der Sauerstoff auf der negativen Seite sind. Die wahre Bedeutung dieser Reihe ist, dass von je zwei mit einander in Berührung kommenden heterogenen Körpern der in der Reihe höher stehende (das Wasserstoffende derselben als das obere genommen) positive, der in ihr tiefer ste-

hende negative Elektrizität annimmt. Die elektrische Wirkung des Contacts heterogener Körper kann von uns jedoch in den drei Fällen, wenn die Körper Nichtleiter sind, wenn ihre elektromotorischen Kräfte eine zu geringe Intensität besitzen, und wenn sie eine chemische Action auf einander ausüben, begreiflicher Weise nicht wahrgenommen werden.

IV. Die Intensität der elektrischen Action zwischen zwei einander berührenden heterogenen Körpern richtet sich nicht nach ihrem gegenseitigen Abstände in der allgemeinen Spannungsreihe, sondern hängt von andern Umständen, namentlich von ihrer Dichtigkeit ab. Die chemisch einfachen elektrisch leitenden Körper besitzen die intensivsten elektromotorischen Kräfte; die Intensität derselben nimmt mit der Zusammensetzung der Körper im Allgemeinen gleichzeitig ab. Doch machen manche Metalloxyde und manche Schwefelmetalle eine Ausnahme davon.

V. Der Contact heterogener elektrischer Leiter ist die allgemeine und alleinige (nächste) Ursache der galvanischen Ströme.

VI. Zur Entstehung eines elektrischen Stromes in einem Leiter wird das Vorhandensein einer elektrischen Spannungsdifferenz innerhalb desselben erfordert, in deren Ausgleichung das Wesen des elektrischen Stromes besteht.

VII. Zur Bildung wirksamer galvanischer Ketten (abgesehen von den elektroskopisch an denselben wahrzunehmenden Wirkungen) sind mindestens drei heterogene Körper erforderlich, von denen wenigstens einer eine Flüssigkeit sein muss. Die dreigliedrigen galvanischen Ketten können bestehen:

- 1) aus zwei starren und einem flüssigen Leiter,
- 2) aus einem starren und zwei flüssigen Leitern,
- 3) aus drei flüssigen Leitern, von denen jedoch einer hinsichtlich der Intensität seiner elektromotorischen Kräfte den anderen merklich nachstehen muss.

In aus zwei heterogenen Leitern bestehenden Leitungsbogen können,

- 1) wenn beide starr sind, durch eine Verschiedenheit der Temperatur ihrer beiden Verbindungsstellen;
- 2) wenn nur der eine starr und der andere flüssig ist, ebenfalls durch eine Temperaturverschiedenheit ihrer Verbindungsstellen *), ausserdem aber auch durch ein ungleichzeitiges Eintauchen der beiden Enden des ersteren und durch eine Bewegung des einen derselben innerhalb des flüssigen Leiters

elektrische Ströme erzeugt werden.

Die mehrgliedrigen galvanischen Ketten, welche auf mannigfaltige Weise zusammengesetzt werden können, sind sehr geeignet, über die Intensitätsverhältnisse unter verschiedenen elektromotorischen Actionen Aufschlüsse zu geben, und den Einfluss der verschiedenen Berührungsstellen auf die resultirende Kettenwirkung zur Anschauung zu bringen.

VIII. Die sogenannte elektrische Polarität, welche sich an in Flüssigkeiten eingetauchten Metallen erzeugt, wenn diese die Durchleitung elektrischer Ströme durch jene vermitteln, hat ihren Grund in der dadurch bewirkten Zersetzung der Flüssigkeiten, verbunden mit dem stets dabei erfolgenden polaren Auseinandertreten der Bestandtheile derselben, von denen der acidere sich an der zuleitenden, der basischere an der ableitenden Metallfläche ausscheidet, wodurch beide Metallflächen entweder entgegengesetzt oder mindestens ungleich elektrisch erregt werden. Sehr hervorstechend ist in dieser Beziehung die grosse elektromotorische Kraft des an einer Metallfläche ausgeschiedenen Wasserstoffs, besonders wenn jene aus Platin besteht.

Die rasche Wirkungsabnahme, welche sich in den galvanischen Ketten gleich nach deren Schliessung ein-

*) P. A. 41, 164.

stellt, ist eine Folge von der eben damit beginnenden elektrischen Polarisirung der beiden von dem flüssigen Leiter benässten Metallflächen, welche einen dem primären Strom der Kette entgegengesetzten secundären Strom von mehr oder minder beträchtlicher Stärke erzeugt.

Ueberhaupt sind alle in geschlossenen galvanischen Combinationen vorkommenden sogenannten Ladungserscheinungen, wie nicht minder die Wirkungen der Ladungssäule Ritter's, von elektrischen Polarisirungen der Metalle herzuleiten.

IX. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das elektrische Princip ein zwiefaches sei. Vielmehr ist es als einigermassen wahrscheinlich zu betrachten, dass es in der Natur überhaupt nur ein imponderables Wesen, den im ganzen Weltraum verbreiteten Aether, gebe, dass dieser das Substrat, wie der optischen und thermischen, so auch der elektrischen Erscheinungen sei, und dass das Wesen eines elektrischen Stromes in mit merklichen periodischen Dichtigkeitsänderungen verknüpften Aetherschwingungen bestehe.

Hinsichtlich der übrigen Resultate meiner theoretisch-hypothetischen Untersuchungen erlaube ich mir auf den Inhalt des vorigen Abschnitts zu verweisen.

Die so eben angeführten Resultate meiner Untersuchungen machen es nothwendig, eine bereits länger bekannte sehr schätzbare Reihe von elektrischen Versuchen, aus denen zum Theil entgegengesetzte Resultate hervorzugehen scheinen, einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen; ich meine die Versuche Pouillet's über die durch Verbrennung und Verdunstung entwickelte Elektrizität *).

*) P. A. 11, 417 und 442.

Um die durch die Verbrennung der Kohle frei werdende Elektrizität zu sammeln, liess Pouillet bekanntlich zuerst die von einem mit dem Boden leitend verbundenen brennenden Kohlencylinder aufsteigende gasförmige Kohlensäure mit einer Messingplatte in Berührung treten, welche auf der oberen Platte seines (kupfernen?) Condensators ruhte; zweitens setzte Pouillet den brennenden Kohlencylinder auf die obere Condensatorplatte. In Beziehung auf diese Anstellungsweise des Versuchs und Pouillet's weitere Angaben ist nun Folgendes zu bemerken: 1) P. sagt nicht, dass die ableitende Verbindung der brennenden Kohle mit dem Boden zur Entwicklung der im ersten Falle wahrgenommenen Elektrizität nothwendig sei; 2) es ist bekannt, dass erhitze Luft Elektrizität von merklicher Spannung leitet; möglich ist, dass die von einer lebhaft brennenden Kohle aufsteigende Luft, gleich den Flammen, auch die Contactelektrizität zu leiten vermöge; 3) die von P. wahrgenommene Elektrizität scheint keineswegs von grosser Intensität gewesen zu sein; 4) aller Analogie nach sollte bei einer Berührung von Kohle und Sauerstoff die erstere positive, der letztere negative Elektrizität annehmen; wenn man daher auch meine Gründe gegen die Möglichkeit einer merklichen Elektrizitätsentwicklung bei chemischen Verbindungen für den vorliegenden Fall nicht gelten lassen wollte, weil dabei eine intensive Licht- und Wärmeerzeugung statt findet, so würde man jene Vertheilung der Elektrizitäten bei der Verbrennung der Kohle doch nicht bestreiten können; 5) P. giebt nicht an, auf welche Weise die ableitende Berührung des Condensators bewerkstelligt worden; es lässt sich daher nicht beurtheilen, ob dieselbe nicht vielleicht zu einer Elektrizitätsentwicklung Veranlassung gegeben haben könnte; 6) wenn P.'s Condensator von Kupfer war, so konnte dessen obere Platte durch die Berührung mit der darauf ruhenden Messingplatte negative Elektrizität annehmen, weil das an der letzteren vorbeistreichende

erhitzte kohlen saure Gas die Ableitung der in derselben frei werdenden positiven Elektrizität möglicherweise bewirkt haben kann; 7) aus dem Vorigen ist bekannt, dass kohlen saures Wasser die Metalle bei deren Berührung positiv erregt; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch die gasförmige Kohlensäure dieses, wenn auch nur in geringem Grade zu thun vermöge; 8) P. versichert, dass der Kohlenzylinder nur an der oberen Grundfläche brennen dürfe, wenn eine Elektrizitätsentwicklung statt finden solle; die Elektrizitätsentwicklung durch gegenseitige Berührung heterogener Leiter zeigt sich aber von der Lage der Berührungsebene sonst niemals abhängig; 9) P. stellt die auffallende Behauptung auf, dass, wenn die brennende Kohle den Condensator nur in einigen Punkten berühre, die in derselben frei werdende Elektrizität nicht in jenen übergehen könne; 10) wenn die aufsteigende Kohlensäure die in der Kohle frei werdende Elektrizität fortzuführen vermag, so muss eine mit einer brennenden Kohle in Berührung stehende Condensatorplatte mit positiver Elektrizität geladen werden.

Wenn man zu diesem Allen noch die vielfachen Störungsursachen betrachtet, welche Pouillet als von beträchtlichem Einfluss auf die Resultate der Versuche an giebt, so wird man schwerlich seiner Meinung, dass die von ihm an seinem Condensator beobachteten Spannungen, — eine negative bei dessen Berührung mit der brennenden Kohle und eine positive bei dessen Berührung mit der aufsteigenden Kohlensäure —, durch den Verbrennungsprocess erzeugt worden seien, beipflichten können.

Eben so wenig kann man auch die Deutung Pouillet's der mit verschiedenen Flammen von ihm erhaltenen Resultate für eine richtige gelten lassen. Als er einen Platindraht, dessen eines Ende in eine Spirale aufgerollt worden, mit seinem Condensator in Berührung brachte, erhielt er positive Elektrizität, wenn die Spirale die Flamme, z. B. des brennenden Wasserstoff-

gases, ohne Berührung umhüllte, negative Elektrizität dagegen, wenn die Spirale (hierbei von sehr kleinem Durchmesser) in das Innere der Flamme gesteckt wurde. Mir scheint, dass die Ladung des Condensators im ersten Falle mit gutem Grunde (ungeachtet P.'s entgegengesetzter Behauptung) der Berührung des Condensators mit dem erhitzten Platindraht, dessen negative Elektrizität fortwährend durch die Flamme fortgeführt werden musste, und im letzten Falle der kräftigen negativen Erregung des Platindrahts durch die Berührung desselben mit dem im Innern der Flamme vorhandenen unverbrannten Wasserstoffgase zugeschrieben werden könne, wobei im letzten Falle die Ladung durch das Uebergewicht der Contactwirkung zwischen Platin und Wasserstoff zu Stande kam. Diese Deutung der fraglichen Versuchsergebnisse wird beträchtlich dadurch unterstützt, dass, wenn bei der chemischen Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff wirklich eine Elektrizitätsentwicklung statt finden sollte, sie die umgekehrte von der von Pouillet vorausgesetzten sein müsste, da, dem Gesetze der Spannungsreihe zufolge, der Wasserstoff dabei positive, der Sauerstoff aber negative Elektrizität annehmen würde.

Gehen wir nun zu Pouillet's Versuchen über die bei der Verdunstung verschiedener Flüssigkeiten zum Vorschein kommende Elektrizität über, so finden wir auf unserm jetzigen Erfahrungsstandpunkte nicht weniger als vorhin Ursache, die Zulässigkeit der von Pouillet gegebenen Deutung der von ihm beobachteten Erscheinungen zu bezweifeln. Die Versuche wurden mit einem bis zum Glühen erhitzten Platintiegel angestellt, in welchen, nachdem derselbe auf eine vermittelt eines von ihr auslaufenden Arms mit dem Condensator verbundene Messingscheibe gestellt worden, die zu verdampfenden Flüssigkeiten eingeschüttet wurden. Es war hier also ein zwiefacher Metallecontact im Spiel, welcher noch beträchtlich dadurch verstärkt wurde, dass der heisse Pla-

tintiegel (den von Seebeck ermittelten Thatsachen zufolge) durch seine Berührung mit der Messingplatte in dieser eine vermehrte positive Elektricitätsentwicklung bewirkte. Die Ableitung der im Platin frei werdenden Elektricität konnte durch den aufsteigenden Wasserdampf geschehen. Da Pouillet indessen nicht bei der Verdampfung reinen Wassers und reiner Säuren, sondern nur bei der Verdampfung wässriger Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen und Gasen eine Elektricitätsentwicklung wahrgenommen hat, so müssen in seinen Versuchen noch andere Momente eingewirkt haben. Dahin gehört ohne Zweifel ganz besonders die elektrische Erregung des Platins durch die angewandten Flüssigkeiten. Berücksichtigt man diese und zugleich die hohe Temperatur, welche bei den verschiedenen Verdampfungen angewandt wurde, so wird man die von Pouillet gezogenen Folgerungen um so weniger für zulässig halten können, da der umgekehrte Process, eine Vermischung der genannten Flüssigkeiten mit Wasser, keine merkliche Elektricitätsentwicklung wahrnehmen lässt. Die Herleitung der atmosphärischen Elektricität von den an der Erdoberfläche bei so mässigen Temperaturen vorgehenden Verdunstungen u. s. w. muss daher als gewagt und als nicht sicher begründet erscheinen.

Das Endresultat der im Vorigen enthaltenen Erörterungen ist allerdings ein niederschlagendes, insofern es wenig erfreulich sein kann, dass Versuche, die mit einem solchen Aufwande von Zeit, Mühe und Scharfsinn, wie die besprochenen, ausgeführt worden sind, dennoch zu keinen überzeugenden Resultaten geführt haben. Weitere experimentelle Aufklärungen über die fraglichen Gegenstände sind daher sehr zu wünschen.

Ich glaube meine Untersuchungen nicht passender beschliessen zu können, als mit einer ausführlicheren

Erläuterung der inneren Beschaffenheit einer individuellen galvanischen Kette nach den im Vorigen enthaltenen Grundsätzen. Ich wähle dazu die ihrer Anwendung wegen wichtigste unter den üblicheren galvanischen Ketten, nämlich die mit sehr diluirter Schwefelsäure zusammengesetzte Zink - Kupferkette, und betrachte sie sowohl in ihrem offenen, als in ihrem geschlossenen Zustande.

In Beziehung auf den offenen Zustand dieser Kette ist nun zuerst zu bemerken, dass die beiden Metalle durch den Contact mit der Säure positiv elektrisch erregt werden sollten, und zwar das Zink, wegen seines grösseren Abstandes von derselben in der Spannungsreihe, am stärksten. Diese positive Erregung des Zinks durch die Schwefelsäure wird aber nicht nur aufgehoben, sondern sogar überwogen durch die zwischen beiden eintretende chemische Action der Wasserzersetzung, in deren Folge die Oberfläche des Zinks mit Bläschen von Wasserstoffgas bedeckt wird, welche auf dieselbe eine negativ erregende Wirkung ausüben. Da eine ähnliche Erregung am Kupfer nicht statt findet, so erscheint bei einer elektroskopischen Untersuchung der offenen Kette das Kupfer als der positive, das Zink als der negative Pol derselben.

Wenn nun die Kette durch einen Metallbogen geschlossen wird, so tritt die elektromotorische Wirkung des (unmittelbaren oder mittelbaren) metallischen Contacts zwischen dem Kupfer und Zink als die weit überwiegende zu den vorigen Wirkungen hinzu. Da die Berührung des am Zink frei werdenden Wasserstoffs mit der Flüssigkeit keine merkliche Elektrizitätsentwicklung veranlassen kann, also alle merklich wirksamen elektrischen Erregungen in gleichem Sinne wirken, so entsteht in der geschlossenen Kette ein sehr kräftiger elektrischer Strom, dessen ursprüngliche Grösse der Summe aller darin vorhandenen Spannungen, dividirt durch die Summe der Leitungs- und Uebergangswiderstände, gleich ist, und welcher in einer vom Zink zur Flüssigkeit ge-

henden Richtung in der Kette circulirt. Mit der Schließung der Kette tritt nun aber eine Zersetzung des flüssigen Leiters ein; am Zink wird Sauerstoff, am Kupfer Wasserstoff ausgeschieden; beide schwächen die ursprüngliche Kettenwirkung, indem sie durch eine der anfänglichen entgegengesetzte elektrische Erregung der Metalle einen dem primären entgegengesetzten Strom hervorruufen, so dass die bleibende Kettenwirkung nur aus dem Uebergewicht des primären Stroms über den secundären hervorgehen kann. Der secundäre Strom entspringt übrigens im vorliegenden Falle, wie die im dritten Abschnitte dieser Schrift enthaltenen Untersuchungen gezeigt haben, der Hauptsache nach aus der elektromotorischen Wirkung zwischen dem Kupfer und dem an demselben ausgeschiedenen Wasserstoff; die in gleicher Richtung am Zink statt findende elektromotorische Action tritt gegen jene ganz und gar zurück.

Das Zink unserer Kette tritt mit dem Sauerstoff des Wassers zu Zinkoxyd, und dieses mit der vorhandenen Säure zu schwefelsaurem Zinkoxyd zusammen, welches sich gleich bei seiner Bildung im Wasser löst. Dieses Salz nun wird, als ein zersetzbares, wenn der Strom der Kette kräftig genug ist, durch denselben wieder zersetzt und dabei das Zinkoxyd am Kupfer, die Säure am Zink ausgeschieden werden. Die letztere tritt daselbst aufs Neue mit dem fortwährend sich bildenden Zinkoxyd zusammen, das ausgeschiedene Oxyd aber würde, wenn es in der Flüssigkeit löslich und der Strom der Kette auch dazu kräftig genug wäre, weiter zerlegt und zwar wiederum der Sauerstoff desselben am Zink, das Zink des Oxyds aber am Kupfer ausgeschieden werden *).

*) Eine Ablagerung von Zink am negativen Metalle findet bekanntlich bei kräftigen Säulen wirklich statt, jedoch in Folge, nicht einer elektrischen Zersetzung des Zinkoxyds, sondern einer Reduction desselben durch den an derselben Stelle frei werdenden Wasserstoff (P. A. 42, 269).

So liegt also in der Wirkungsweise der galvanischen Ketten von der in Rede stehenden Gattung gewissermassen die wunderbare Tendenz, das positive Metall derselben allmählig zum negativen überzuführen.

Da in den gewöhnlicheren unter den aus zwei heterogenen Metallen und einer Flüssigkeit zusammengesetzten Ketten der Contact der heterogenen Metalle die weit überwiegende Elektrizitätsquelle ist, so kann bei diesen Ketten die Grösse der von dem flüssigen Leiter berührten Metallflächen hauptsächlich nur in Beziehung auf den Uebergangs- und Leitungswiderstand, welcher dem Strome durch den flüssigen Leiter entgegengesetzt wird, nach Massgabe des Ohm'schen Gesetzes in Betracht kommen. Daher ist es von Wichtigkeit, das negative Metall in möglichst grosser Fläche von dem flüssigen Leiter berühren zu lassen, und diesem selbst in seiner ganzen Ausdehnung einen möglichst grossen Querschnitt zu geben, was nicht in gleicher Masse für das positive Metall erforderlich ist. Wollaston's Bauart der galvanischen Kette besitzt demnach den entschiedensten Vorzug. Indessen kann es doch Fälle geben, wo es zweckgemäss sein wird, ein gerade entgegengesetztes Princip zu befolgen. Wenn man nämlich zum negativen Metall der Kette das kostbare, aber übrigens sehr geeignete Platin wählt, so ist es unstreitig sehr rathsam, dasselbe in seiner ganzen Ausdehnung, also auf beiden Seiten, nutzbar zu machen, was einfach dadurch zu erreichen ist, dass man das den inneren Cylinder von Zink umschliessende Platin wieder mit einem es umschliessenden und mit jenem leitend zu verbindenden Mantel von Zink umgibt. Bei dieser Einrichtung wird man freilich ein Maximum von Zink verbrauchen, was jedoch bei den meisten physikalischen Versuchen nicht sehr in Betracht kommen kann.

Dass der Contact der heterogenen Metalle bei allen galvanischen Ketten in hinreichend vielen Punkten stattfinden müsse, versteht sich von selbst. Indessen ergibt

sich aus dem gegen das der Metalle so ganz ausnehmend zurückstehenden Leitvermögen auch der bestleitenden Flüssigkeiten, dass dazu Flächen von irgend beträchtlicher Ausdehnung nicht erforderlich sind. Da es indessen sehr wesentlich ist, im Bau der Kette Alles, was die Wirkung derselben schwächen könnte, zu vermeiden, so wird man die Berührungsfläche der beiden Metalle und nicht minder auch den Querschnitt des unveränderlichen Theils des Leitungsbogens lieber zu gross, als zu klein machen; ich bin in der That zu glauben geneigt, dass hierauf nicht immer die gehörige Rücksicht genommen worden sei.

Eine sehr bedeutende neuere Vervollkommnung im Bau der galvanischen Kette ist die Trennung des flüssigen Leiters durch eine permeable Scheidewand in zwei Zellen, welche mit einer und derselben oder mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt werden können, eine Einrichtung, die wir bekanntlich den Bemühungen Daniell's verdanken *). Es fragt sich hierbei nun, was für Flüssigkeiten man dazu je nach den Umständen anzuwenden habe? Da das Zink in Berührung mit fast allen wässrigen Flüssigkeiten (in Folge der sich einstellenden Wasserzersetzung, welche auch bei der sehr zu empfehlenden Anwendung des amalgamirten Zinks nicht ausbleibt) negativ elektrisch, also in für die Kettenwirkung günstigem Sinne erregt wird, so wird man mit demselben eine solche Flüssigkeit in Berührung zu bringen haben, welche das sich bildende Zinkoxyd rasch von dem Zink entfernt, und dadurch die Anhäufung eines Leitungshindernisses an demselben verhütet. Eine diluirte Schwefelsäure scheint dazu immer am zweckmässigsten zu sein; doch wird man auch mit Nutzen diluirte Salzsäure anwenden können. Die Wahl der mit dem negativen Metalle in Berührung zu bringenden Flüssigkeit

*) P. A. 42, 272.

muss sich nach der Wahl eben dieses Metalls selbst richten. Jedenfalls wird man eine solche Flüssigkeit dazu wählen, welche dieses Metall kräftig positiv erregt. Ganz besonders hat man aber auch darauf zu sehen, dass aus dieser Flüssigkeit nicht eine an dem negativen Metalle sich absetzende schlechtleitende basische Substanz durch den Strom der geschlossenen Kette ausgeschieden werden könne. Man wird durch diese Rücksichten daher wieder auf eine Säure geführt, unter denen man vorzugsweise zwischen einer diluirten Schwefelsäure und Salpetersäure wählen wird. Bei der Anwendung von Platin zum negativen Metall kann man daher unbedenklich die beiden Zellen der Kette mit einer und derselben Flüssigkeit, nämlich mit diluierter Schwefelsäure, füllen. Dabei bleibt die Vorrichtung dieser Zellen vermittelt einer permeablen Scheidewand (welche sehr zweckmässig aus einem schwach gebrannten Pfeifenthon zu verfertigen sein dürfte) von unvermindertem Nutzen; im vorliegenden Falle besteht derselbe darin, dass das am Zink sich bildende schwefelsaure Zinkoxyd verhindert wird, mit dem negativen Metalle in Berührung zu kommen, was, wenn es geschähe, eine allmälige Belegung desselben mit dem durch die zersetzende Wirkung des Stromes der Kette aus dem Zinksalze ausgeschiedenen schlechtleitenden Zinkoxyd oder gar mit metallischem Zink zur Folge haben würde. Es leuchtet von selbst ein, dass eine gewisse Reinheit der anzuwendenden Flüssigkeit von fremdartigen Beimischungen, so wie nicht weniger eine möglichste Homogenität des Zinks der erstrebten Constanz in der Wirkung der Kette nur förderlich sein könne. Die Homogenität des Zinks wird den bekannten neueren Erfahrungen zufolge durch eine sorgfältige Amalgamation seiner Oberfläche sehr befördert.

Daniell bringt bekanntlich mit dem Kupfer seiner Kette keine Säure, sondern eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Berührung, und zwar aus dem.

Grunde, weil, wenn dieselbe auch mit schwefelsaurem Zinkoxyd verunreinigt wird, durch die Wirkung der Kette doch zunächst nur das Kupferoxyd am negativen Metalle ausgeschieden, und auch dieses, in Folge seiner Reduction durch den daselbst gleichzeitig auftretenden Wasserstoff unschädlich wird. Bei der Anwendung von Platin als negatives Metall ist indessen weder das genannte Kupfersalz, noch irgend eine andere Salzlösung anwendbar (eine Platinchloridlösung aus pecuniärer Rücksicht nicht); es wird daher in diesem Falle äusserst wichtig, alle zweckdienlichen Mittel anzuwenden, um eine etwaige Verunreinigung der mit dem Platin in Berührung stehenden Säure durch das in der andern Zelle sich bildende Zinksalz zu verhüten. Insofern dieses durch die Scheidewand (oder durch mehrere) vollständig zu erreichen sein sollte, würde auch dann, wenn das negative Metall Kupfer ist, statt der Kupfervitriollösung unbedenklich eine Säure genommen werden können. Nach Daniell's Bemerkungen *) wird aber die Salpetersäure der Schwefelsäure für die negative Zelle vorzuziehen sein, weil jene die Ausscheidung von Wasserstoff am negativen Metalle, vermöge der eintretenden Ammoniakbildung u. s. w., jedenfalls beträchtlich vermindert. Dieselbe würde jedoch aus eben diesem Grunde einer beständigen Erneuerung (wie die Kupfervitriollösung) bedürfen, welche bei der Schwefelsäure in der negativen Zelle nicht erforderlich sein würde. Uebrigens muss die aus jenem Prozesse entspringende Verstärkung der Kettenwirkung hauptsächlich daraus hervorgehen; dass durch die Entfernung des am negativen Metalle ausgeschiedenen Wasserstoffs ein Leitungshinderniss beseitigt wird; denn die Verminderung der am negativen Metalle eintretenden dem Strome der Kette entgegenwirkenden elektrischen Erregung kann wohl keine in

*) P. A. 42, 270.

dieser Beziehung sehr erhebliche Verstärkung des Stroms herbeiführen.

Die Grösse des Stromes einer einfachen Kette wird ausgedrückt durch

$$Q = \frac{A}{R + r},$$

die Grösse des Stromes einer aus n gleichen Elementen zusammengesetzten Säule durch

$$Q_n = n \cdot \frac{A}{n R + r}.$$

Vergleicht man damit die Summe der Stromgrössen von n jenen Elementen gleichen getrennten Ketten, in denen allen r gleich gross und mit dem der Säule übereinstimmend ist, welche Summe daher durch

$$n Q = n \cdot \frac{A}{R + r},$$

ausgedrückt wird, so ergibt sich ein beträchtliches Uebergewicht zu Gunsten der letzteren. Wenn man also vermittelst n gegebener Ketten die möglich grösste magnetische Wirkung erzeugen will, so wird man diese Ketten nicht zu einer Säule vereinigen, sondern den Schliessdraht einer jeden für sich wirken lassen. Sind aber alle Schliessdrähte mit isolirenden Ueberzügen versehen, so steht ihrer Vereinigung zu einem zusammen wirkenden Bündel offenbar nichts entgegen.

Bekanntlich hat De la Rive vor einiger Zeit die Ansicht geäussert, dass die Stromwirkung einer elektrischen Säule im Wesentlichen von der an ihren beiden Endplatten entwickelten Elektricität herrühre, und dass die zwischen denselben befindlichen Elemente einzig und allein durch den Widerstand, welchen dieselben dem Strome entgegensetzen, eine Intensitätserhöhung desselben bewirken. Was von dieser Ansicht, welche hin und wieder Beifall gefunden zu haben scheint, zu halten sei, ergibt sich sogleich, wenn man sie nach Ohm's Grund-

sätzen mathematisch ausdrückt. Ihr zufolge würde nämlich die Stromgrösse einer aus n gleichen Elementen bestehenden Säule ausgedrückt werden durch

$$Q_n = \frac{A}{n R + r};$$

demnach müsste jede Säule eine ungleich geringere Wirkung geben, als eine einfache Kette von einer mit den Elementen derselben übereinstimmenden Einrichtung, was offenbar aller Erfahrung gradezu widerspricht. Die Verstärkung der Wirkung in der Säule beruht auf nichts Anderm, als eben der Wiederholung der Spannungsentwicklung in jedem ihrer Elemente; dass der Strom jedes einzelnen Elements alle übrigen Elemente mit durchlaufen muss, wirkt nichts weniger als verstärkend, sondern vielmehr umgekehrt beträchtlich schwächend auf denselben, und ist grade der Grund davon, dass die Stromgrösse in jeder Säule geringer, als die Summe der Stromgrössen ihrer einzelnen Elemente, bei einer getrennten Wirkung derselben, ausfällt. Nicht an *Quantität*, sondern nur an *Intensität* der Wirkung gewinnt man also durch die Vereinigung getrennter Ketten zu einer Säule. Wollte man die n malige Wiederholung der Spannungsentwicklung in einer Säule durch eine einmalige Spannungserzeugung ersetzen, so müsste diese offenbar von n facher Grösse sein. In einem solchen Falle wäre es aber ohne Zweifel sehr verkehrt, wenn man den Strom durch n den flüssigen Leiter unterbrechende Zwischenplatten hindurchgehen lassen wollte.

Hinsichtlich der Wirkung solcher Zwischenplatten ist eine wichtige Unterscheidung zu machen. Die Schwächung des Stromes einer Kette durch Einschaltung solcher Platten, die ich als aus Platin bestehend annehmen will, hat nämlich eine doppelte Ursache. Die erste im Moment der ersten Kettenschliessung allein wirksame ist der Uebergangswiderstand, welchen die eingeschalteten Platten dem Strome, ganz besonders bei des-

sen Eintritt aus der Flüssigkeit in sie, entgegensetzen. Mit der Kettenschliessung aber tritt sofort eine Polarisierung derselben ein, wodurch jede Platte zu einer wirksamen hydroelektrischen Kette wird, deren Strom dem Hauptstrom der Kette entgegengesetzt ist. Aus der letzteren Ursache wird vielleicht der grössere Theil der Schwächung der Kettenwirkung hervorgehen. Sind daher mehrere Zwischenplatten vorhanden, so ist es so gut, als wenn eine Ritter'sche Ladungssäule in die Kette eingeschaltet worden wäre. Ich sehe für jetzt kein Mittel, die beiden bezeichneten Wirkungen der Zwischenplatten so von einander zu trennen, dass jede derselben für sich einer Messung unterworfen werden könnte. Noch verwickelter wird offenbar der Vorgang, wenn die Platten zugleich chemisch angegriffen werden. In der unipolaren Leitung der Flammen stellt sich jedoch, wie ich glaube, der Uebergangswiderstand rein, unvermischt mit Polarisationswirkungen, dar.

Nachtrag zu Seite 21.

Ich habe noch eine an der S. 21 besprochenen hydroelektrischen Kette gemachte Beobachtung nachzutragen, welche hinsichtlich des Ursprungs des in derselben vorhandenen elektrischen Stroms von Erheblichkeit ist. Als nämlich nach Verlauf von beinahe sieben Monaten die Wirkung der Kette nur noch eine constante Ablenkung von etwa 5° an der Multiplicatornadel hervorbrachte, wurde ich zufällig veranlasst, den in der Eisenchloridlösung befindlichen Platindraht herauszunehmen. Ich fand denselben mit dem ausgeschiedenen basischen Eisenchlorid belegt, reinigte ihn und brachte ihn dann wieder an seine Stelle. Als ich nun aber die Kette durch den Multiplicator schloss, erhielt ich eine constante Ablenkung von 74° . Eine Reinigung des in der unverändert gebliebenen Eisenchloridlösung befindlichen Platindrahts äusserte keine merkliche Wirkung. Die Heterogenität der beiden Flüssigkeiten muss also nach beinahe sieben Monaten noch sehr beträchtlich gewesen sein, da sie alsdann noch die Ursache einer so bedeutenden dauernden Ablenkung der Multiplicatornadel war.

Berichtigungen.

Seite 5	Zeile 35	statt derselben	l. denselben.
— 14	— 34	—	Verfertigung l. Vertiefung.
— 15	— 3	—	c l. C.
— 43	— 6	—	c l. b.
— 53	— 23	—	müssen l. müsse.
— 57	— 20	—	dem Wismuth l. den beiden Metallen.
— 91	— 35	—	elektromotorische Zinnchlorürlösung lies: elektromotorische Wirkung der Zinnchlorürlösung.
— 111	— 4	—	der l. das.
— 119	— 34	—	sondern l. sondern auch.
— 156	— 20	—	letztern l. letztere.
— 208	— 3	—	basischen l. merklich basischen.

Druck von Friedrich Ernst Huth.

Fig. 1

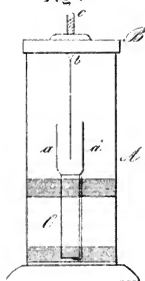


Fig. 17

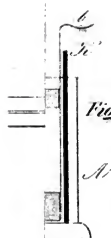


Fig. 4

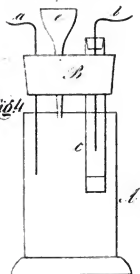


Fig. 16

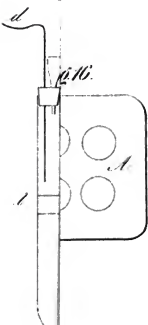


Fig. 8

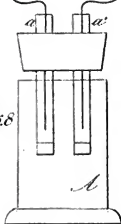


Fig. 14

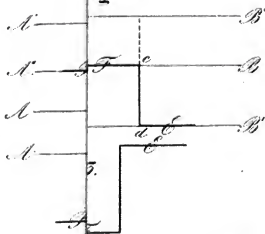


Fig. 15. Fig. 13

